

<u>DOCUMENT</u>	<u>CITED CORRESPONDING DOCUMENT (IF ANY)</u>	<u>DATE OF INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT</u>
(A1) JP S 63-209042	USP 4,871,601	March 1, 2001
(A2) JP S63-168393	JP 63-074689	January 8, 2003
(A3) JP H 2-43396		March 1, 2001
(A4) JP H 2-103190	EP 340968	March 1, 2001
(A5) JP H 3-224792	EP 385341	March 1, 2001
(A7) Bull. Chem. Soc. Jpn.		March 1, 2001
(A8) JP H 4-323433	First Jp. Priority Document	
(A9) JP H5-102148	Second Jp. Priority Document	
(A10) JP H6-243506	EP 603779	March 1, 2001

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-209042**

(43)Date of publication of application : **30.08.1988**

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : **62-040419**

(71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **25.02.1987**

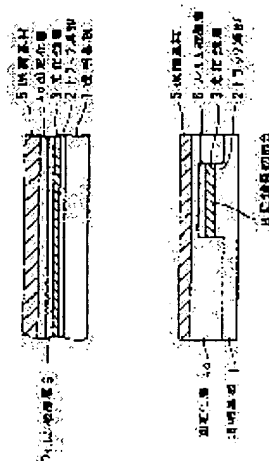
(72)Inventor : **MIURA KYO
SUGATA HIROYUKI
OGUCHI YOSHIHIRO
YOSHINO HITOSHI**

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING CARRIER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent deterioration in properties of an optical recording layer by an adhesive agent and to permit use of the adhesive agent having high adhesive strength so that an optical information recording carriage having the good durability to peeling is obtd. by coating the optical recording layer provided to the track groove part of a transparent substrate with a film coating layer.

CONSTITUTION: The optical recording layer 3 consisting of a thin org. dye film is provided with the track groove part 2 of the transparent substrate 1 having the track grooves and the film coating layer 6 consisting of a thin resin film, etc., is coated on the effective recording part 8 of the optical recording layer 3 in tight contact therewith; further, an immobilized layer 4a consisting of the adhesive agent is laminated thereon and is adhered to a protective base material 5, by which the film coating layer 6 is immobilized onto the optical recording layer 3. Contrast at the time of optical recording is thereby improved and the film coating layer acts effectively as the protective layer to the adhesive agent used for the immobilized layer so that the degree of freedom in selection of the adhesive agent layer is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭63-209042

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月30日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26

B-8421-5D
V-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 光学的情報記録担体

⑮ 特 願 昭62-40419

⑯ 出 願 昭62(1987)2月25日

⑰ 発 明 者	三 浦	協	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑰ 発 明 者	菅 田	裕 之	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑰ 発 明 者	小 口	芳 弘	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑰ 発 明 者	芳 野	齊	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号			
⑰ 代 理 人	弁理士 渡辺 徳廣			

明 細 書

1. 発明の名称

光学的情報記録担体

2. 特許請求の範囲

(1) トラック溝を有する透明基板のトラック溝壁上に光記録層を設け、該光記録層をフィルム被覆層で被覆し、さらにその上に固定化層を被覆し、フィルム被覆層を光記録層に固定化してなることを特徴とする光学的情報記録担体。

(2) フィルム被覆層が光記録層との接触界面において、未記録状態において光記録層に実質的な変化を起させない樹脂層からなる特許請求の範囲第1項記載の光学的情報記録担体。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は光学的情報の記録・再生を行なう光学的情報記録担体に関する。

【従来の技術】

近年、社会の情報化が進み、多種多様な情報を

効率的に取扱う手段として、光ディスク、光カード、光テープ等の光学的情報の記録又は再生を行う情報記録担体及び情報の記録再生装置が多く提案されている。前記情報記録担体には、二値化された情報が反射率の変化、ビット(穴)の有無の様な表面形状の変化に伴う反射光の強度の変化に変換して検出出来るものがある。

光学的反射率の変化に依る記録担体としては、記録層にレーザービームなどのエネルギービームをスポット状に照射して記録層の一部を状態変化させて記録する、所謂ヒートモード記録材料が提案されている。これらの記録材料は情報の書き込み後、現像処理などの必要がなく、「書いた後直読する」事が出来る。所謂DRAW[ダイレクトリード アフター ライト(direct read after write)]媒体であって高密度記録が可能であり、追加書き込みも可能である。

光学的情報の記録・再生装置に於いて、書き込み・読み出しのトラックサーボの為、基板表面にあらかじめ一定の間隔で溝を形成しておく方式

がある。この方式では溝が読み出しの案内役を果す。レーザービームのトラック制御精度が向上し、従来の溝無し基板を用いた方式よりも高速アクセスが可能となる。

第4図は従来の密着封止型の光学的情報記録媒体の模式的断面図である。同第4図に於いて、1は樹脂製の透明基板、2はトラック溝部、3は光記録層、4は接着層、5は保護基材である。

同第4図に於いて、情報の記録・再生は透明基板1及びトラック溝部2を通して光学的に書き込みと読み出しを行なう。光の案内溝に相当するトラック溝の微細な凹凸を利用してレーザービームの反射光の位相差によりトラッキングを行なえる様にしてある。また、透明基板1のトラック溝部2上に光記録層3を形成し、保護基材5を接着層4を介して貼り合わせて密着封止型の光学的情報記録媒体は容易に製造されるものである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記の様に従来の光学的情報記録媒体はトラック溝を有する透明基板1上に光記録層3を形成

し、接着層4を介して保護基材5を熱圧着する事により製造されるが、接着層4に使用される接着剤としては熱可塑性接着剤が一般的であった。これは、光記録層3が接着剤中に含まれる物質により変質しやすい場合が多く、重合開始剤、増感剤或は触媒等を含む様な従来の硬化型接着剤を使用することが出来なかったためである。そのうえ、熱可塑性接着剤の中にも光記録層3を変質させるものがあるため、接着剤の選択はかなり制限されていた。そのため、接着層4を介してのトラック溝部を有する透明基板1と保護基材5との接着は、密着性が充分でない等の問題があった。

他方、光記録層が有機色素系により形成された上記の第4図に示す様な密着封止型の光学的情報記録媒体は、従来より知られている中空構造型の、例えば空気層(又は空間層)を設けた光ディスクの如き光学的情報記録媒体に比べて、一般に記録密度が低いという欠点があった。例えば、中空構造型である場合、光記録層を構成する記録材料が光吸収して光→熱変換により該記録材料が融

解または昇華する事により記録ビット(小穴)を形成する結果、記録部の透過率や反射率等の光学的特性が著しく変化する。これに対して、密着封止型の場合は上記した物理的変化、すなわち融解または昇華によるビット形成等の形状変化がかなり抑制され、これに代って化学的変化、例えば光吸収して光→熱変換により光記録層を構成する記録材料の熱分解等が起こり、変色や脱色による記録ビットを形成する結果、記録部の透過率や反射率等の光学的特性が変化して記録密度が低下するという欠点があった。

本発明は、上記の様な従来技術の問題に起因なされたものであり、その目的とするところは透明基板のトラック溝部に設けられた光記録層をフィルム被覆層で被覆することにより、光記録層の接着剤による変質を防ぎ、接着強度の高い接着剤の使用を可能として封れに対して耐久性の良い光学的情報記録媒体を提供する事にある。

本発明の他の目的は、特に有機色素系を使用した密着封止型の光学的情報記録媒体の記録コン

ラストの向上及び/又は記録密度の向上を計り、密着封止型の光学的情報記録媒体に於いても中空構造型並みの記録特性を有する光学的情報記録媒体を提供する事にある。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明はトラック溝を有する透明基板のトラック溝部に光記録層を設け、該光記録層をフィルム被覆層で被覆し、さらにその上に固定化層を被覆し、フィルム被覆層を光記録層に固定化してなることを特徴とする光学的情報記録媒体である。

以下、本発明を詳細に説明する。

第1図は、本発明の密着封止型の光学的情報記録媒体(以下、光記録媒体と記す)の模式的断面図および第2図は全体の構成の一例を示す断面図である。

同図に於いて、1は透明基板、2はトラック溝部、3は光記録層、6はフィルム被覆層、4は固定化層、5は保護基材である。

第1図および第2図に示す様に、本発明の光記

記録体はトラック部を有する透明基板1のトラック部2上に、例えば有機系色素染料からなる光記録層3を設け、該光記録層3の記録有効部分8の上に樹脂層等のフィルム被覆層を密着させて被覆し、さらにその上に接着剤等からなる固定化層4aを被覆し保護基材5と接着せしめることにより、フィルム被覆層6を光記録層3の上に固定化してなるものである。

なお、保護基材5を省略して光ディスクとする事が可能である。また、上記の様に固定化層4aを形成し、保護基材5を被覆すれば光カードや光ディスクとする事も可能である。いずれにしても、本発明の光記録体は光記録層3とフィルム被覆層6とが密着、固定されていることに特徴がある。保護基材5はあってもなくても良い。

透明基板1としては、光学的な記録・再生に於いて不都合の少ないものが好ましく、使用する光に対して透過率の高いものであればよく、例えばアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ビニル系樹脂、ポリスルホン樹

脂、ポリイミド系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース誘導体などを用いる事が出来る。

トラック部2の基板への形成には、基板が熱可塑性樹脂である場合には、融点以上の温度での射出成型や熱プレス成型等の方法によりスタンパー型を転写する方法、或いは基板上に光硬化性樹脂組成物を塗布し、スタンパー型を密着させ、紫外線を照射して該光硬化性樹脂組成物を硬化させる方法によりスタンパー型を転写する方法等により実施される。

転写法の場合には、トラック部と透明基板は同一体であるのに対して、光転写法の場合には、トラック部は透明基板と同一体ではなく接着されている。或は、スタンパー型の転写法とは別に、エッチング可能な所望の厚みの透光性樹脂を有する透明基板上にレジスト膜を形成してトラック部のパターンを有するフォトリソマスクを介して露光し、現像してレジストパターンを形成して、レジストパターンをマスクとして該樹脂をエッチング

してトラック部を基板上に形成することも出来る。

トラック部2の溝の幅は、光カードの場合通常2乃至4 μ mが、光ディスクの場合通常0.8 μ m前後であり、トラックピッチは前者で8 μ m乃至15 μ m、後者で1.5 μ m前後である。

また、溝の深さは使用する光線の波長を λ 、透明基板1の屈折率を n とすると、 $\frac{\lambda}{4n}$ (または $\frac{\lambda}{8n}$)の奇数倍がトラッキング信号検出のためには好ましい。溝部の成型性の再現性を考慮に入れると、位相成分のみによる干渉効果による反射光量の検出が困難な場合があり、かかる場合には、振幅成分の強度変化をも考慮して反射光量の検出を解読する為に理論的な溝の深さを変更する場合もあるので決定は出来ない。トラック部2に光記録層3を形成する場合、接着性向上、光学特性(例えば透過率や反射率)の向上、基板からのガス放出に対するガスバリアー性の向上、光記録層の保存安定性、再生光による劣化防止のための遮熱性向上などの目的でプライマー処理や下引き層の形成、またはコロナ処理、UV-オゾン処理、プラズマ処

理などを施す事もある。

光記録層3は、使用する光の波長付近、例えば、再生光のエネルギービームの波長が550nm以上、特に700~900nmである場合には、記録部であるビット等に於ける反射率と未記録部のそれとの差が大きいものが好ましく、また、記録するためには上記の波長域に吸収のある事が必要である。また、エネルギービームの照射によって反射率の変化が生ずるのに必要とされるエネルギーが小さい方が好ましい。更に、再生光のエネルギービームによって記録部(ビット等)および未記録部の反射率が変化し難いものが好ましい。

例えば、Te, Sb, Mo, Ge, V, Sn等の硫化物、Te-Sn, TeOx-Geなどの化合物、Te-CH₃, Te-CS₂, Te-スチレン, Sn-SO₂, GeS-Sn, SnS-Sなどの金属と有機化合物、または無機硫化物との複合物、ニトロセルロース、ポリスチレン、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂中に微等の金属粒子を分散させたもの、この様な熱可塑性樹脂の表面に金属粒子を塗布させたもの、カルコゲン或は発色型

$\text{MoO}_3\text{-Cu}$, $\text{MoO}_3\text{-Sn-Cu}$ 等が用いられる。

また、エネルギービームで光学的な物性変化可能な有機膜は溶媒または分散系による連続塗布が可能で量産製造に好ましいものである。

例えば、アントラキノン誘導体（特にインダスレン骨格を有する物）、ジオキサジン化合物及びその誘導体、トリフェノジチアジン化合物、フェナンスレン誘導体、シアニン化合物、メロシアン化合物、ビリリウム系化合物、キサンテン系化合物、トリフェニルメタン系化合物、クロコニウム系色素、アゾ色素、クロコン類、アジン類、インジゴイド類、ポリメチン系色素、アズレン類、スクアリウム誘導体、酸化染料及び金属のジチオラート錯体等を挙げる事が出来る。

また、これらの色素に対し、これら色素の励起能に対して消光剤となるものを配合した色素組成物でもよい。例えば、消光剤は以下に挙げるもののうちより、色素と溶媒に対する相溶性を考慮して選択する。添加量は、色素に対し、乾重量%乃至50重量%が可能であるが、少ないと消光剤とし

ての効果が余り見られず、また50重量%をこえて添加するとヒートモード記録材料の絶対量の低下から感度の減少が観測される。従って、色素に対して、10重量%乃至10重量%が好ましい。特に、感度の劣化を伴わず効果が高いものは、20重量%前後である。

かかる消光剤としては、各種金属キレート化合物、特にZn, Cu, Ni, Cr, Co, Mn, Pd, Irを中心金属とする多座配位子、例えば N_4 , N_2O_2 , N_2S_2 , S_4 , O_4S_2 , O_4 等の四座配位子、または N_2O , NO_2 , N_3 , O_2 , NO_3 等の三座配位子と他の配位子、例えば水、アンモニア、ハロゲン、フォスフィン、アミン、アルシン、オレフィン等、或は2つの二座配位子 N_2 , NO , O_2 , S_2 の四配位置の他、ビスシクロペンタジエニル配位子、シクロペンタジエニル-トロピリウム配位子系、或は上記の組み合わせ等から成るものの他、各種の芳香族アミン類やジアミン類、含窒素芳香族及びそのオニウム塩、例えばアミニウム塩、ジイミニウム塩、ビリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、キノリニウム塩等

が挙げられる。更に、含酸素芳香族の塩であるビリリウム塩等でも良い。また、これらの消光剤を複数組み合わせる事も可能で、色素組成物の塗布性、塗布膜の安定性、光学的特性（反射率や透過率）、記録感度等を考慮して適宜組成比を変える事が出来る。

上記した有機系色素又は色素組成物から成る光記録層3は公知の塗布方法により形成される。例えば、ディップコート、スプレーコート、スピナーコート、バーコート、ブレードコート、ロールコート、カーテンコート等の方法を挙げる事が出来る。光記録層3の厚さは、概ね、500乃至2000Å位であり、好ましくは1000Å前後である。特に記録感度の点からは厚さは薄く、再生時のS/N比の点からは厚めの方が望ましく、色素の種類によりその最適膜厚は異なる。

本発明に於けるフィルム被覆層6としては、樹脂膜であって、且つ前記の光記録層との接触界面に於いて、光記録層と少なくとも未記録状態に於いて、実質的な変化を起こさない材料である事

が必要で、固定化層に使用される接着剤の光記録層への影響を防止し、また記録時に於いて、照射エネルギーの光記録層の光-熱変換により発生すると思われる熱エネルギーにより容易に変形するものである事が望ましい。この点で、熱可塑性樹脂膜はフィルム被覆層として好ましいものである。例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ビニル系樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂或はこれらの共重合体である塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体などを挙げる事が出来る。

さらに、シート状樹脂、金属膜等保護基材5に使用できる材料で前記条件を満たすものは全て利用できる。

また、接着剤で前記条件を満たすものでも良

い。つまり、固定化層に用いる接着剤の2重使用になる訳であり、例えばシート状の熱可塑性接着剤をフィルム被覆層8に用いることができる。

上記の樹脂層膜はフィルム状として容易に入手が可能であり、厚みも数μmから揃っているが、特にその表面の平滑性は光記録媒体の光記録層3の記録特性にまで影響を与える。平滑性が悪い場合、S/N比が悪く十分な信号検出が困難となる。また、透過率変化で信号を検出する場合には、使用する再生光に対して透明である事が望ましい。反射率変化で信号を検出する場合には使用する再生光に対する限定はない。

フィルム被覆層の膜厚は使用する材質により異なるが、通常0.05～100μm、好ましくは0.1～50μmが望ましい。

また、フィルム被覆層8の上を固定化層4aで被覆する場合、両層の界面の密着性や接着性を向上させるために、フィルム被覆層8を構成する樹脂層膜の表面を片面のみ改質する事を行っても良い。また、接着層を兼ねた粘着層付きの樹脂層膜

を使用しても良い。いずれにしても、光記録層3との接触界面に於いて本記録状態に於いて実質的に光記録層を劣化させない樹脂層膜である事が重要である。

本発明の固定化層4aとしては、前記のフィルム被覆層8を固定化する目的または保護基材5との貼り合わせの目的で使用される。例えば、固定化する目的ではフィルム被覆層8よりも軟化温度が低いか又は低融点の熱可塑性フィルム又はドライフィルムタイプの熱可塑性接着剤を使用する事が出来る。或は接着層としては、熱可塑性接着剤、光硬化性接着剤、熱硬化性接着剤、光・熱併用硬化性接着剤、粘着性接着剤或はあらかじめこれらの接着剤を片面に施した保護基材5を使用して貼り合わせてもよい。また、フィルム被覆層8をそのまま固定化層4aと兼用する事も出来る。

次に、固定化層4aに使用される接着剤の具体例を示すと、例えば酢酸ビニル系、酢酸ビニルアクリル系、酢酸ビニル共重合系、酢酸ビニルエマルジョン系、アクリル系、アクリレート系、アクリ

ル共重合系、エチレン系、エチレン酢酸ビニル系、エチレン酢酸ビニル共重合系、ポリエチレン系、塩化メチレン系、ポリアミド系、ポリアミド-アミン系、ポリイミド系、ユリア系、エポキシ系、エポキシウレタン系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステル系、クロロブレン系、クロロブレンゴム系、ニトリル系、ニトリルゴム系、ウレタン系、ビニルウレタン系、ポリウレタン系、オレフィン系、シアノアクリレート系、アルキルアクリレート系、塩化ビニル系、フェノール系、SBR系（スチレンブタジエンゴム）、ポリオール系、シリカアルミナ系、合成ゴム系、エマルジョン系、オリゴエステル系、セルロース系、ホルムアルデヒド系、紫外線硬化型、有機溶剤、スチレンブタジエン系、フレオンTA系等が利用できる。接着の際、熱、光、電子線等エネルギーを必要とするものも、そのエネルギーが光記録材料の機能を劣化させない限り有効である。

従来は、光記録層を便す様な接着剤、例えば硬

化型接着剤や粘着型接着剤やアミド系熱可塑性接着剤などは使用する事が不可能であったが、本発明のフィルム被覆層は、これらに対し光記録層を保護するバリヤー層としても働くので接着剤の選択の自由度が大幅に増加した。

保護基材5としては、通常の保護基材として用いる事が出来るあらゆる材料が使用可能であり、具体的にはポリ塩化ビニル、弗素置換エチレン重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル等アクリル重合体、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、アセチルセルロース、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、エポキシアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等が用いられる。

場合によっては鉄、ステンレス、アルミニウム、スズ、銅、亜鉛等の金属シート、合成紙、紙、また繊維強化プラスチック、磁性体等金属粉末とプラスチックの複合材、セラミックス等用途に応じて多種多様なものが使用可能である。無論

透明基材に用いられるものを用いても良い。

これら保護基材5には、必要に応じてコロナ放電処理、プラズマ処理、プライマー処理、オゾン処理等の接着性改良のための前処理をしても良い。

次に、第3図に本発明の光記録媒体の他の例を示す。同第3図において、透明基板1に透明ポリカーボネートを用い、光記録層3に染料を用いて、透明基板1の全面に光記録層3を形成する。次いで、トラック部2の上の光記録層3の光記録層有効部7をフィルム被覆層6で被覆し、その上に前記染料を侵すポリアミド系被覆剤を用いて固定化層4を形成し、さらに最外層として保護基材5を被覆する。この様に形成された光記録媒体においては、フィルム被覆層6で保護されていない光記録層3を被覆剤が侵して、該光記録層3を介しながら透明基板1と保護基材5に高い接着強度を得ることができる。

無論、フィルム被覆層6で保護された部分である光記録層有効部7は、接着以前の830nmの反射率を保つことができる。

を形成する結果、記録部の透過率や反射率等の光学的特性が変化している事が見い出されている。この為、記録ビットの方が記録ビットよりも記録コントラストが高いという傾向があると共に記録に要するエネルギーも少なくてすむ。即ち、記録感度が高い事が見い出されている。これは主として、有機系色素の融解、昇華温度が分解温度よりも低い為と考えられる。

従って、分解により起こる変色や脱色には多量のエネルギーを必要とし、これがコントラストの低下や記録感度が低いという原因であると考えられる。この様に、密着封止型の光記録媒体に於いては、変色や脱色の如き化学的な変化を起こす事によるビット記録を抑制し、抑制された物理的変化であるビット記録を回復させる事により、コントラストの向上や記録感度の向上が可能となる。本発明におけるフィルム被覆層6は、熱変形し易い樹脂層から構成されているので、光吸収により起こる光→熱変換によって発生する熱により容易に変形し、光記録層の融解又は昇華による物理

的な変形を成る程度助けるものと思われる。

〔作用〕

有機系色素を使用した光記録媒体について、密着封止型の光記録媒体は、従来より知られている中空構造型の、例えば空気層（又は空間層）を設けた光ディスクの如き光記録媒体に比べて、一般に記録感度が低いという欠点があった。例えば、中空構造型である場合、光記録層を構成する記録材料が光吸収して光→熱変換により該材料が融解または昇華する事により記録ビット（小穴）を形成する結果、記録部の透過率や反射率等の光学的特性が著しく変化する。これに対して、密着封止型の場合は、上記した物理的変化（融解または昇華によるビット形成等の形状変化）がかなり抑制され、これに代って化学的変化、例えば光吸収して光→熱変換により光記録層を構成する記録材料の熱分解等が起こり変色や脱色による記録ビット

の変形を成る程度助けるものと思われる。

また、フィルム被覆層6は、中空構造の光記録媒体に比べて恒置恒置耐久性が良い事も見い出されており、該フィルム被覆層は、光記録層の保護層も兼ねており、中空構造中に残存する酸素、水分等による劣化を防止するバリアー層として働いているものと考えられる。

〔実施例〕

以下、実施例を示し本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

透明樹脂基板（厚さ0.4mm、紫外線吸収剤入りポリカーボネート板、パンライト211、帝人化成工業）上に、ネオペンチルグリコールフアクリレート（10重量部）、ビスフェノール系エポキシアクリレート（10重量部）【エビコート828（商品名、油化シェルエポキシ工業）にアクリル酸を付加した2官能アクリレート】、及びベンゾインイソプロピルエーテル（1重量部）から成る光硬化性樹脂混合物を用いて、2P成型法によりト

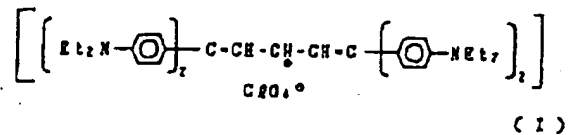
トラック溝を形成した。トラック溝3μm、トラック溝ピッチ13μm、トラック深さ1300Åのストライプ状のトラック溝から成る光カード用基板を得た。

該光カード用基板を120℃で3HR乾燥し、残留するモノマーの除去と重合を完了させ、下引き層として、コルコート103X（コルコート製）をスピンコート法により塗布し、50℃で、3HR乾燥させて、500Åのシリカ薄膜を形成した。下引き層の上に、下記に示す式（I）の色素をジクロロエタンに6wt%濃度で溶解した溶液をスピンコート法により塗布し、厚み1000Åの光記録層を形成した。

光記録層の上に環状の厚み5μmのポリエチレンテレフタレート（ルミラー、東レ製）を重ね、更に、厚さ50μmの熱可塑性接着剤（エチレン-酢酸ビニル系ドライフィルム）を重ねて、不透明カード基材として、0.3mmの白色ポリカーボネート（タフロン、出光石油化学製）を重ねて、表面温度110℃の熱ロールにて熱圧着し、光

カードを作成した。

次に、光カードの透明基板側から830nmの半導体レーザー光を用いて、レーザー光のパワー3.9mW、スポット径4.5mmφ、カード送り速度60mm/sの条件で、書き込みパルス幅100μsで記録した所、コントラスト比0.85を得た。但し、コントラスト比は非記録部の反射率から記録部の反射率を差し引いた値に対する非記録部の反射率の比を要す。



実施例2

インジェクション成型法により、トラック溝0.8μm、トラックピッチ1.8μm、トラック溝深さ800Åの溝付きアクリルディスク基板（直径130mm、内径15mm）に、コルコート103X（コルコート製）をスピンコートして厚み200Åのシ

リカ薄膜から成る下引き層を形成した。

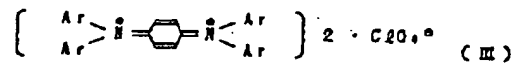
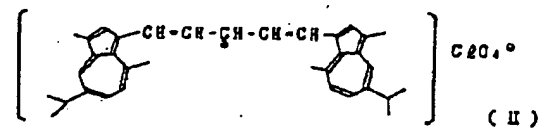
これに、下記に示す式（II）の色素及び増光剤として、N,N,N',N'-テトラキス（p-ジノルマルブチルアミノフェニル）-p-フェニレンジイソニウム過塩素酸塩（式（III））を色素に対して20重量%添加した2重量%のジクロロエタン溶液をスピンコート法により塗布し、厚み800Åの光記録層を形成した。

この光記録層の上に、直径125mm、内径30mm、厚み5μmの輪帯状のポリエステルフィルム（テトロンF、帝人化成製）を乗せ、更に、直径130mm、内径15mmの粘着剤付きトリアセテートフィルム（70μm厚み）を圧着し、常温でラミネートし、密着封止型の光ディスクを得た。

光ディスクの透明基板側から、830nmの半導体レーザー光を用いて、レーザー光パワー8mW、記録周波数2kHz、回転数1,800rpmで記録を行なった所、コントラスト比0.75を得た。

光記録を施した光ディスクを80℃、90%（相対湿度）の条件下で1,000時間放置して保存加速実

験を行ない、反射率のC/N値を測定した所、C/N値は51dBであった。



但し Ar = $\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{nBu})_2$

実施例3

粘着剤付きトリアセテートフィルム（70μm厚み）の代わりに、離型紙熱可塑性ドライフィルム（エチレン-酢酸ビニル系、50μm厚さ）を用いて、110℃熱圧着によりラミネートし、離型紙を剥して光ディスクとした以外は実施例2と全く同様にして光ディスクを作製した。その結果、コントラスト比は0.73を得た。

比較例1

フィルム被覆層である5 μ mのポリエチレンテレフタレートを除いた以外は、実施例1と全く同様にして光カードを作成した所、コントラスト比は0.22しか得られなかった。

比較例2

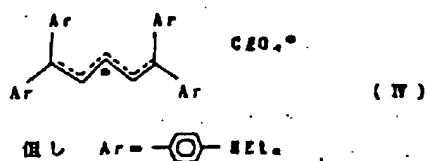
フィルム被覆層である5 μ mのポリエステルフィルムを除いた以外は、実施例2と全く同様にして光ディスクを作成した所、粘着剤と光記録層とが反応したと見われ、反射率が低下し、記録が不可能であった。

比較例3

フィルム被覆層である5 μ mのポリエステルフィルムを除いた以外は、実施例3と全く同様にして、光ディスクを作成した所、コントラスト比は0.28しか得られなかった。

比較例4

光記録層を形成する所迄は実施例2と全く同様にして光記録層を有するディスク基板を作製した。ディスク状アクリル基板（直径130mm、内径15mm）の外周部の内側と、内周部の外側のそれぞれ



この時点で、ポリカーボネートの溝部と染料層の界面における830nmの光の反射率をポリカーボネート側から測定したところ15%であった。

次に、接着剤にエチレン酢酸ビニル系を用い、保護基材に厚さ300 μ mのポリカーボネートを使って110℃でラミネート接着したところ、830nmの光の反射率に変化はなかったが、トラック溝部のついたポリカーボネートとカード基材としてのポリカーボネートの接着強度は低かった。

接着強度を上げるため前記接着剤をポリアミド系に変えて上記と同様に光カードを作成したところ、高い接着強度が得られたが、830nmの光反射率は3%になってしまった。

そこで、トラック溝部に形成された光記録層

れに幅2 μ mの輪帯状に、柱径300 μ mから成るステレンジビニルベンゼン樹脂ビーズを分散させたUV硬化性接着剤を塗布し、光記録層付きのディスク基板を重ね合せ、光記録層に相当する部分を遮光してUV光を照射して輪帯部を硬化させ、空間層を有する光ディスクを製造した。

得られた光ディスクを実施例2に示した記録条件で記録した後、80℃、90%（相対湿度）の条件下で、1000時間放置して保存加速試験を行ない、反射率のC/N値を測定した所、C/N値は31dBと低下した。

実施例4

厚さ400 μ mの透明ポリカーボネート基板上にスタンプ型で彫版写して、トラック溝2.0 μ m、トラックピッチ12.0 μ m、トラック深さ2500Åのトラック溝部を設けたものを透明基板として、そのトラック溝部に次の式(IV)の構造を持つ染料をバーコートで塗布し膜厚0.1 μ mの光記録層を形成した。

有効部を5 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムで覆い、ポリアミド系接着剤を用いてカードを作成したところ、15%の光の反射率と十分な接着強度を得ることができた。

ポリアミド系接着剤が前記染料をおかす原因は、含有するアミン化合物、添加している安定剤、可塑剤、填充剤、開始剤等の助剤、熱によって発生したガス、残留モノマー等が考えられるが5 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムでその影響を抑えていることは明らかである。

【発明の効果】

本発明の光記録担体は、透明基板のトラック溝部に設けた光記録層をフィルム被覆層で被覆し、さらにその上に固定化層を被覆しフィルム被覆層を光記録層に固定化してなるので、光記録時のコントラストの向上が可能となった。

また、フィルム被覆層は、固定化層に使用される接着剤に対する保護層としても有効に働き接着剤の選択の自由度が向上した。

更に、従来空間層を設けるための手段を必要と

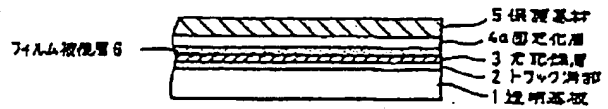
しない密着封止型の光ディスクは、製造工程上からも有利な上に、空間層中に残存する融着水分による劣化を防止する効果もある。

4. 図面の簡単な説明

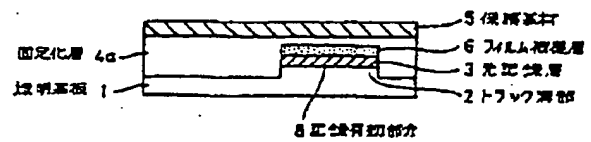
第1図は本発明の密着封止型の光記録組体の模式的断面図、第2図はその全体の構成の一例を示す断面図、第3図は本発明の光記録組体の他の例を示す断面図および第4図は従来の密着封止型の光記録組体の模式的断面図である。

- | | |
|-----------|-----------|
| 1…透明基板 | 2…トラック溝部 |
| 3…光記録層 | 4…接着層 |
| 4a…固定化層 | 5…保護基材 |
| 6…フィルム被覆層 | 7…光記録層有角部 |
| 8…記録有効部分 | |

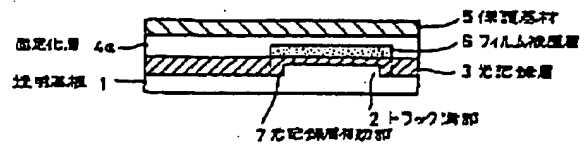
第1図



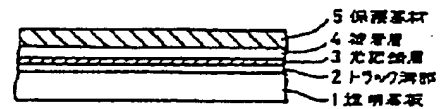
第2図



第3図



第4図



出願人 キヤノン株式会社
代理人 栗 田 徳 廣

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-168393**

(43)Date of publication of application : **12.07.1988**

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : **61-311331**

(71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **30.12.1986**

(72)Inventor : **FUKUI TETSURO
OGUCHI YOSHIHIRO
MIURA KYO**

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To elevate reflectance and to achieve the improvement of storage stability, by providing a recording layer which contains at least one pyrylium compound and at least one metal chelate compound.

CONSTITUTION: A recording layer is formed on an acrylic disc base with materials composed of at least one pyrylium compound expressed by general formula I, II, III, or IV and metal chelate compound combined with Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Pd or Zr by using a specific solvent. Glass, poly-ester, etc., are used as the base. A groove is provided on the base generally for tracking and further the undercoating layer should be preferably provided thereon for the purpose of increasing adhesive property with the recording layer or improving solvent resistance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(J.P.)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-168393

⑪ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月12日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

Y-7265-2H
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全25頁)

⑭ 発明の名称 光学情報記録媒体

⑮ 特 願 昭61-311331

⑯ 出 願 昭61(1986)12月30日

⑰ 発 明 者 福 井 哲 朗 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者 小 口 芳 弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者 三 浦 協 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 徳廣

明 細 書

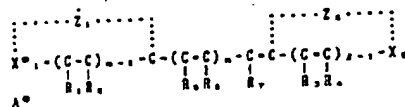
1. 発明の名称

光学情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも1つのビリリウム化合物と少なくとも1つの金属キレート化合物とを含有する記録層を有することを特徴とする光学情報記録媒体。
(2) 少なくとも1つのビリリウム化合物が下記の一般式【I】、【II】、【III】または【IV】で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録媒体。

一般式【I】



(式中、X₁およびX₂: 置換原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子を示す。

Z₁: 置換されてもよいビリリウム、チオビリリウム、セレナビリリウム、テルロビリリウム、ペンゾビリリウム、ペンゾチオビリリウム、ペンゾセレナビリリウム、ペンゾテルロビリリウム、ナフトビリリウム、ナフトチオビリリウム、ナフトセレナビリリウム、又はナフトテルロビリリウムを完成するに必要な原子群からなる炭化水素基を示す。

Z₂: 置換されてもよいビラン、チオビラン、セレナビラン、テルロビラン、ペンゾビラン、ペンゾチオビラン、ペンゾセレナビラン、ペンゾテルロビラン、ナフトビラン、ナフトチオビラン、ナフトセレナビラン、又はナフトテルロビランを完成するに必要な原子群からなる炭化水素基を示す。

R₁, R₂, R₃およびR₄: 水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R₅, R₆およびR₇: 水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基又は置換もしくは未置換のアラル

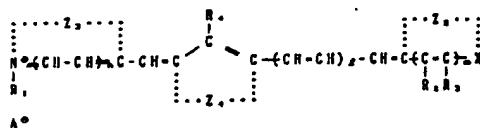
キル藻を示す。

四 および l : 1 又は 2 を示す.

$n: 0, 1, 2$ または 3 を示す。但し、 n が 2 または 3 の時、 R_n はそれぞれ同一であってもよく、又異なっているてもよい。また R_n はそれぞれ同一であってもよく、又異なっているてもよい。

A⁺: 陽イオンを示す。)

一般式【Ⅱ】

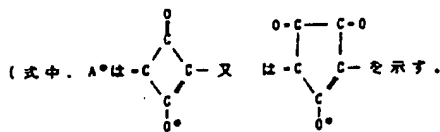
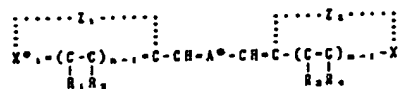


(式中、Zは置換又は未置換の含窒素複素環を完
成するに必要な原子群を示す。Zは置換されても
よいビラン、チオビラン、セレナビラン、テルロ
ビラン、ペンゾビラン、ペンゾチオビラン、ペン
ゾセレナビラン、ペンゾテルロビラン、ナフトビ
ラン、ナフトチオビラン、ナフトセレナビラン又

X_1 , および X_2 は 硫 黄 原 子, 硫 素 原 子, セ レ ン 原 子
 又 は テ ル ロ 原 子 を 示 す。 Z_1 は それ ぞ れ 置 換 さ れ て
 も よ い ビ リ リ ウ ム, チ オ ビ リ リ ウ ム, セ レ ナ ビ リ
 リ ウ ム, テ ル ロ ビ リ リ ウ ム, ベ ン ゾ ビ リ リ ウ ム,
 ベ ン ゾ チ オ ビ リ リ ウ ム, ベ ン ゾ セ レ ナ ビ リ リ
 ウ ム, ベ ン ゾ テ ル ロ ビ リ リ ウ ム, ナ フ ト ビ リ リ
 ウ ム, ナ フ ト チ オ ビ リ リ ウ ム, ナ フ ト セ レ ナ ビ リ
 リ ウ ム 又 は ナ フ ト テ ル ロ ビ リ リ ウ ム を 完 成 す る に 必
 要 な 原 子 群 を 示 す。 Z_2 は, それ ぞ れ 置 換 さ れ て
 も よ い ビ ラ ン, チ オ ビ ラ ン, セ レ ナ ビ ラ ン, テ ル ロ
 ビ ラ ン, ベ ン ゾ ビ ラ ン, ベ ン ゾ チ オ ビ ラ ン, ベ ン
 ゾ セ レ ナ ビ ラ ン, ベ ン ゾ テ ル ロ ビ ラ ン, ナ フ ト ビ
 ラ ン, ナ フ ト チ オ ビ ラ ン, ナ フ ト セ レ ナ ビ ラ ン 又
 は ナ フ ト テ ル ロ ビ ラ ン を 完 成 す る に 必 要 な 原 子 群
 を 示 す。 R_1 , R_2 , R_3 お よ び R_4 は, 水 素 原 子, アル
 キ ル 基, アル コ キ シ 基, 置 換 も し く は 未 置 換 の ア
 リ ール 基, 置 換 も し く は 未 置 換 の ス テ ィ ル 基, 置
 換 も し く は 未 置 換 の 4-フェニル-1,3-ブタジ
 エ ン 基 又 は 置 換 も し く は 未 置 換 の 有 害 基 団 を 示
 す。 又, R_1 と R_2 で 置 換 も し く は 未 置 換 の ベ ン ゼ ン

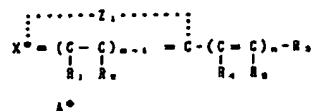
はナフトテルロビランを完成するために必要な原子群を示し、Xは硫黄原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子を示す。1₁は、置換または未置換の5員環もしくは6員環を形成する2個の炭化水素基を示す。R₁は、水素原子又は置換もしくは未置換のアルキル基を示す。R₂およびR₃は、水素原子、ハロゲン原子又は1個の有機残基を示す。R₄は、水素原子又はハロゲン原子を示す。R⁺は、陽イオンを示し、mおよびnは0又は1で、2は0、1又は2である。）

一般式〔四〕



環を形成してもよく、又 m と n で置換もしくは未置換のベンゼン環を形成してもよい。 m および n は、1 又は 2 である。）

一般式〔Ⅳ〕



(式中、X: 硫黄原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子を示す。

1, : 置換されてもよいビリリウム、チオビリリウム、セレナビリリウム、テルロビリリウム、ペンゾビリリウム、ペンゾチオビリリウム、ペンゾセレナビリリウム、ペンゾテルロビリリウム、ナフトビリリウム、ナフトチオビリリウム、ナフトセレナビリリウム又はナフトテルロビリリウムを完成するに必要な原子群からなる炭化水素基を示す。

R, および R₂: 水素原子、置換もしくは未置換のア

ルキル基、置換もしくは未置換のアリール基又は置換もしくは未置換のスチリル基を示す。

R₂: 置換もしくは未置換のアリール基又は置換又は未置換の複素環基を示す。

R、およびR₃: 水素原子又はアルキル基を示す。

A⁺: 陽イオンを示す。

m: 1又は2を示す。

n: 0, 1, 2または3を示す。但し、nが2または3の時R₁はそれぞれ同一もしくは異なっているもよく、またR₂はそれぞれ同一もしくは異なっているもよい。

(3) 金属キレート化合物がZn, Cu, Ni, Co, Mn, Pd又はZrの金属キレート化合物である特許請求の範囲第1項記載の光学情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、レーザ等による光学的書き込み記録に適用した光学情報記録媒体に関し、詳しくは光ディスク及び光カードなどに用いうる改善された光学記録媒体に関するものである。

概は、レーザ光をトラックに沿って走査しビットが形成された部分とビットが形成されていない部分の光学的変化を読み取ることによって検出される。例えば光ディスクや光カードの場合、レーザ光がトラックに沿って走査され、ディスクやカードにより反射されたエネルギーがフォトディテクターによって、モニターされる。ビットが形成されている部分は、レーザ光の反射は低くなりフォトディテクターの出力は小さくなる。一方、ビットが形成されていない部分は、反射が充分になされ、フォトディテクターの出力は大きくなる。

この様な光ディスクおよび光カードなどに用いる光学情報記録媒体として、これまでアルミニウム、金属薄膜などの金属薄膜、ビスマス薄膜、酸化テルル薄膜やカルコゲナイト系非晶質ガラス膜などの無機物質を主に用いたものが提案されている。これらの薄膜は、保存性が悪い、分解能が低い、記録密度が低い、コスト高になるなどの欠点を有する。

また、最近になって比較的長波長の光で物性変

(従来の技術)

一般に、光ディスク或いは光カードは、基体の上に設けた何い記録層に形成された光学的に検出可能な小さな、例えば、約1μビットをらせん状又は円形または直線状のトラック形態にして高密度情報を記録することができる。この様なディスク或いはカードに情報を書き込むには、レーザ記録層の表面に集束したレーザを走査し、このレーザ光線が照射された表面のみがビットを形成し、このビットをらせん状又は円形もしくは直線状のトラックの形態で形成する。レーザ記録層は、レーザ・エネルギーを吸収して光学的に検出可能なビットを形成できる。例えば、ヒートセード記録方式ではレーザ記録層は熱エネルギーを吸収し、その側面に蒸発又は融解により小さな凹部(ビット)を形成できる。また、別のヒートセード記録方式では、照射されたレーザ・エネルギーの吸収により、その側面に光学的に検出可能な屈折率を有するビットを形成できる。

この光ディスクおよび光カードに記録された信

化し得る有機色素薄膜を記録層に用いることが提案されている。この有機色素薄膜は、上記欠点を除去するものであるが、一般に長波長側に吸収特性をもつ有機色素は、熱および光に対して安定性が低いなどの問題点がある。これらの点を含めて、記録材料に用いられる有機色素としては次のような性質が必要とされる。即ち、

1. 毒性がないこと
 2. 800nm付近に吸収を持ち、吸光係数が大きいこと
 3. 有機溶剤に対する溶解性が良いこと
 4. 薄膜状態で800nm付近で大きな反射率を持つこと
 5. 薄膜状態で結晶化しにくいこと
 6. 紫外及び可視光安定性があること
 7. 熱的安定性があること
 8. 封入安定性があること
 9. 合成が容易であること
- 等が挙げられる。

また、これらの性能を満足する色素として、例

特開昭63-168393 (4)

えびビリリウム化合物がある。

従来使われてきた無機化合物と比べてこの様な有機色素の利点は1.の毒性がないこと、2.の溶解性の良さ等が挙げられるが、一方、反射率は十分有するが薄膜状態で結晶化しやすいという問題がある。

反射率は、フォトディテクターによってモニターされる場合にトラック上を精度良くレーザーが走査するために必要であるが、結晶化が起ると有機膜の吸収率、反射率が大幅に落ちビットが形成されにくくなり記録出来なくなる。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明は上記実状に鑑みなされたものであり、その主たる目的は、ビリリウム化合物を含む反射率の高い、保存安定性の良い光学情報記録媒体を提供することにある。

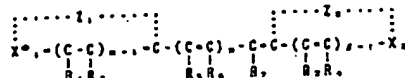
【問題点を解決するための手段】および【作用】

即ち、本発明は少なくとも1つのビリリウム化合物と少なくとも1つの金属キレート化合物とを含有する記録層を有することを特徴とする光学情

報記録媒体である。

本発明の光学情報記録媒体において用いられるビリリウム化合物は、下記の一般式〔I〕、〔II〕、〔III〕または〔IV〕で表わされるビリリウム化合物のうちの少なくとも1つの化合物からなるものである。

一般式〔I〕



A⁺

式中、X₁およびX₂は、塩素原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子を示す。Z₁は、置換されてもよいビリリウム、チオビリリウム、セレナビリリウム、テルロビリリウム、ベンゾビリリウム、ベンゾチオビリリウム、ベンゾセレナビリリウム、ベンゾテルロビリリウム、ナフトビリリウム、ナフトチオビリリウム、ナフトセレナビリリウム又はナフトテルロビリリウムを完成するに必

要な原子群からなる炭化水素基を示し、Z₁は置換されてもよいビラン、チオビラン、セレナビラン、テルロビラン、ベンゾビラン、ベンゾチオビラン、ベンゾセレナビラン、ベンゾテルロビラン、ナフトビラン、ナフトチオビラン、ナフトセレナビラン又はナフトテルロビランを完成するに必要な原子群からなる炭化水素基を示す。置換基としては、塩素原子、酸素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヒープチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、アミロキシ、ヘキソキシ、オクトキシなどのアルコキシ基、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチルなどのアリール基、トリル、キシリル、ピフェニル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、アミロキシフェニル、クメトキシフェニル、ジエトキシフェニル、ヒドロキシフェニル、クロロフェニル、シクロロフェニル、プロモフェニル、シプロモフェニル

ル、ニトロフェニル、ジエチルアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニルなどの置換アリール基、などを挙げるができる。

R₁, R₂, R₃およびR₄は、各々

(a) 水素原子

(b) 置換もしくは未置換のアルキル基、特に炭素原子数1~15のアルキル基：例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヒープチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル

(c) アリール基：フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル

(d) 置換アリール基：トリル、キシリル、ピフェニル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、アミロキシフェニル、クメトキシフェニル、ジエトキシフェニル、ヒドロキシフェニル、クロロフェニル、シクロロフェニル、プロモフェニル、シプロモフェニル、ニトロフェニル、ジエチルアミノフェニル、ジメチルアミノ

フェニル、ジベンジルアミノフェニル

R_1 , R_2 および R_3 は、水素原子、ハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、置換もしくは未置換のアルキル基 (メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、カルボキシプロピル)、置換もしくは未置換のアリール基 (フェニル、トリル、キシリル、ヒドロキシフェニル、カルボキシフェニル、ローナフチル、β-ナフチル) 又は置換もしくは未置換のアラルキル基 (ベンジル、フェネチル、3-フェニルプロピル、メトキシベンジル、メチルベンジル) を示す。

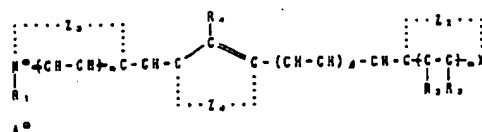
A^0 は、陰イオン例えばバークロレート、フルオロボレート、アイオダイド、クロライド、ブロマイド、サルフェート、パーアイオダイド、P-トリムスルフォネートなどを表わす。

m および n は、1 又は 2 を示す。 n は 0, 1, 2 または 3 を示す。但し、 n が 2 または 3 の時、 R_1 はそれぞれ同一であってもよく、又異なってもよい。又 R_2 もそれぞれ同一であってもよく、

ゾチアゾール、5,8-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、8-ヒドロキシベンゾチアゾール、4,5,8,7-テトラヒドロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール系列の核 (例えばナフト [2,1-d] チアゾール、ナフト [1,2-d] チアゾール、5-メトキシナフト [1,2-d] チアゾール、5-エトキシナフト [1,2-d] チアゾール、8-メトキシナフト [2,1-d] チアゾール、7-メトキシナフト [2,1-d] チアゾールなど)、チオナフテン [2,4-d] チアゾール系列の核 (例えば7-メトキシチオナフテン [2,4-d] チアゾール)、オキサゾール系列の核 (例えば4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4,5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4,5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール)、ベンゾオキサゾール系列の核 (例えばベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベン

又異なってもよい。

一般式 [II]



Z_1 は、置換または未置換の含窒素複素環、例えばチアゾール系列の核 (例えばチアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4,5-ジフェニルチアゾール、4-(2-チエニル)-チアゾールなど)、ベンゾチアゾール系列の核 (例えばベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5,8-ジメチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5,8-ジメトキシベン

オキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5,8-ジメチルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール系列の核 (例えばナフト [2,1-d] オキサゾール、ナフト [1,2-d] オキサゾールなど)、セレナゾール系列の核 (例えば4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾールなど)、ベンゾセレナゾール系列の核 (例えばベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、5,8-ジメチルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-メチル-6-メトキシベンゾセレナゾール、5,8-ジオキシメチレンベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、4,5,8,7-テトラヒドロベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール系列の核 (例えばナフト [2,1-d] セレナゾール、ナフト [1,2-d] セレナゾール)、チアゾリン系列の核 (例

特開昭63-168393 (6)

エバチアゾリン、4-メチルチアゾリン、4-ヒドロキシメチル-4-メチルチアゾリン、4,4-ビス-ヒドロキシメチルチアゾリンなど)、オキサゾリン系列の複 (例えばオキサゾリン)、セレナゾリン系列の複 (例えばセレナゾリン)、2-キノリン系列の複 (例えばキノリン、6-メチルキノリン、6-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン)、4-キノリン系列の複 (例えばキノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン)、1-イソキノリン系列の複 (例えばイソキノリン、3,4-ウヒドロイソキノリン)、3-イソキノリン系列の複 (例えばイソキノリン)、3,3-ウアルキルインドレニン系列の複 (例えば3,3-ウメチルインドレニン、3,3-ジメチル-5-クロロインドレニン、3,3,5-トリメチルインドレニン、3,3,7-トリメチルインドレニン)、ピリquin系列の複 (例えばピリquin、5-メチルピリquin)、ベンゾイミダゾール系列の複 (例えば1-エチル-5,6-ウ

ル-5-メチルスルホニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルスルホニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルスルフィニルベンゾイミダゾールなど)を完成するに必要な非金属原子群を表わす。

1₂は、置換されてもよいビラン、チオビラン、セレナビラン、テルロビラン、ベンゾビラン、ベンゾチオビラン、ベンゾセレナビラン、ベンゾテルロビラン、ナフトビラン、ナフトチオビラン、ナフトセレナビラン又はナフトテルロビランを完成するに必要な原子群を示し、Xは硫黄原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子を示す。置換基としては、下述のR₁およびR₂に示す水素原子以外のものを具体的に挙げることができる。

1₁は、置換又は未置換の5員環若しくは6員環を形成する2個の炭化水素基(-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、 $\begin{smallmatrix} -CH_2- & C-CH_2- \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & CH_2 \quad CH_2 \end{smallmatrix}$ 、-CH=CH-など)

クロロベンゾイミダゾール、1-ヒドロキシエチル、5,5-ウクロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5-ウクロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5,6-ウプロモベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フェニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フルオロベンゾイミダゾール、1-エチル-5-ウアノベンゾイミダゾール、1-(β-アセトキシエチル)-5-ウアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-クロロ-6-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フルオロ-6-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-アセチルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-カルボキシベンゾイミダゾール、1-エチル-5-エトキシカルボニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-スルファミルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-N-エチルスルファミルベンゾイミダゾール、1-エチル-5,6-ウフルオロベンゾイミダゾール、1-エチル-5,6-ウシアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-エチルスルホニルベンゾイミダゾール、1-エチ

を示し、これらの5員又は6員環はベンゼン環、ナフタレン環などと結合されてもよい。

R₁は、水素原子又はアルキル基 (例えば、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、iso-ブチル、t-ブチル、n-アミル、t-アミル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル基など)を示し、さらに他のアルキル基、例えば置換アルキル基 (例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-アセトキシエチル、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-スルホブチル、3-スルフェートプロピル、4-スルフェートブチル、N-(メチルスルホニル)-カルバミルメチル、3-(アセチルスルファミル)プロピル、4-(アセチルスルファミル)ブチルなど)、環式アルキル基 (例えば、シクロヘキシルなど)、アリル基 (CH₂=CH-CH₂-)、アラキル基 (例えば、ベンジル、フェネチル、ローナフチルメチル、β-ナフチルメチルなど)、置換アラキル基 (例えば、

特開昭63-168393 (7)

カルボキシベンジル、スルホベンジル、ヒドロキシベンジルなど)を包含する。

R_1 および R_2 は、各々

(a) 水素原子

(b) ハロゲン原子：塩素原子、臭素原子、溴素原子又は1価の有機残基、例えば

(c) アルキル基、特に炭素原子数1~15のアルキル基：例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヒープチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル

(d) アルコキシ基：例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、アミロキシ、ヘキソキシ、オクトキシ

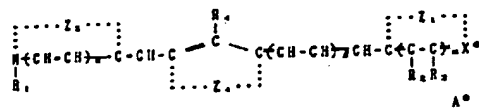
(e) アリール基：フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル

(f) 置換アリール基：トリル、キシリル、ピフェニル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、アミロキシフェニル、ジメトキシフェニル、ジエトキシフェニル、ヒドロキシフェニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、プロ

SO_3^- 、 HF 、 $-SO_3^-H^+-CO-$ 、 $-SO_3^-H^+-SO_3^-$ を含むときには存在しない。 m および n は、0又は1を示し、 l は0、1又は2を示す。

前記一般式〔II〕の化合物は、下記一般式(1)で示す化合物と共鳴体を形成するが、本発明はかかる共鳴体を包含するものである。

一般式(1)



(式中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 R_1 ~ R_4 、 X 、 A^* 、 l 、 m および n は前記と同一の意味である。但し、 Z_1 はビリウム、チオビリウム、セレナビリウム、テルロビリウム、ベンゾビリウム、ベンゾチオビリウム、ベンゾセレナビリウム、ベンゾテルロビリウム、ナフトビリウム、ナフトチオビリウム、ナフトセレナビリウム又はナフトテルロビリウムの如くビリウム塩系列で

セフェニル、ウプロセフェニル、ニトロフェニル、ウエチルアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニル

(g) スチリル

(h) 置換スチリル基：メトキシスチリル、ジメトキシスチリル、エトキシスチリル、ジエトキシスチリル、ジメチルアミノスチリル、ジエチルアミノスチリル

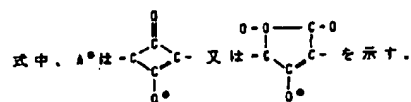
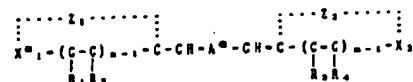
(i) 置換又は未置換の複素環基：例えば3-カルバゾリル、9-メチル-3-カルバゾリル、9-エチル-3-カルバゾリル、9-カルバゾリル環を形成することができる。

R_4 は、水素原子又はハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、溴素原子)を示す。

A^* は、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸塩イオン、ベンゼンスルホン酸塩イオン、 p -トルエンスルホン酸塩イオン、メチル硫酸塩イオン、エチル硫酸塩イオン、プロピル硫酸塩イオンなどの陰イオンを強わし、 A^* は R_1 が陰イオン基、例えば $-SO_3^-$ 、 OSO_3^- 、 $-COO^-$ 、

表される。))

一般式〔III〕



Z_1 および Z_2 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子を示す。 Z_3 は、ビリウム、チオビリウム、セレナビリウム、テルロビリウム、ベンゾビリウム、ベンゾチオビリウム、ベンゾセレナビリウム、ベンゾテルロビリウム、ナフトビリウム、ナフトチオビリウム、ナフトセレナビリウム又はナフトテルロビリウムを完成するのに必要な原子群を示す。 Z_1 は、ビラン、チオビラン、セレナビラン、テルロビラン、ベンゾビラン、ベンゾチオビラン、ベンゾセレナビラン、ベンゾテルロビラン、ナフトビ

ラン、ナフトチオピラン、ナフトセレンピラン又はナフトテルロピランを完成するに必要な原子群を示す。これらの群にはアルキル基（メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*n*-アシル、*i*-アシル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*i*-オクチル、2-エチルヘキシルなど）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、置換もしくは未置換アリール基（フェニル、トリル、キシリル、ピフェニル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、ジエトキシフェニル、ヒドロキシフェニル、クロロフェニル、シクロロフェニル、ブロモフェニル、ジブロモフェニル、ニトロフェニル、ジエチルアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニルなど）、スチリル、4-フェニル-1,3-ブタジエニル、メトキシスチリル、ジメトキシスチリル、エトキシスチリル、ジエトキシスチリル、ジメチルアミノスチリル、4-(*p*-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル、4-(*p*-

フェニル、ジエトキシフェニル、ヒドロキシフェニル、クロロフェニル、シクロロフェニル、ブロモフェニル、ジブロモフェニル、ニトロフェニル、ジエチルアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニル

(f) スチリル基又は4-フェニル-1,3-ブタジエニル基：スチリル、4-フェニル-1,3-ブタジエニル

(g) 置換スチリル基又は4-フェニル-1,3-ブタジエニル基：メトキシスチリル、ジメトキシスチリル、エトキシスチリル、ジエトキシスチリル、ジメチルアミノスチリル、ジエチルアミノスチリル、4-(*p*-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル、4-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル

(h) R_1 と R_2 ならびに R_3 と R_4 は、結合してベンゼン環を形成してもよい

(i) 置換又は未置換の複素環基：例えば3-カルバゾリル、9-メチル-3-カルバゾリル、9-エチル-3-カルバゾリル、9-カルバゾリルなどの

ジエチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニルなどのスチリル基もしくは4-フェニル-1,3-ブタジエニル又はその置換体又は3-カルバゾリル、9-メチル-3-カルバゾリル、9-エチル-3-カルバゾリル、9-カルバゾリルなどの複素環基によって置換されることができる。

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、

(a) 水素原子

(b) アルキル基、特に炭素原子数1~13のアルキル基：例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*i*-ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル

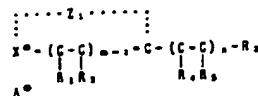
(c) アルコキシ基：例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、アミロキシ、ヘキソキシ、オクトキシ

(d) アリール基：フェニル、*o*-ナフチル、*p*-ナフチル

(e) 置換アリール基：トリル、キシリル、ピフェニル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、アミロキシフェニル、ジメトキシ

表わす。

一般式 [IV]



式中、Xは硫黄原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子を示す。

I_1 は、置換されてもよいビリリウム、チオビリリウム、セレンビリリウム、テルロビリリウム、ベンゾビリリウム、ベンゾチオビリリウム、ベンゾセレンビリリウム、ベンゾテルロビリリウム、ナフトビリリウム、ナフトチオビリリウム、ナフトセレンビリリウム又はナフトテルロビリリウムを完成するに必要な原子群からなる炭化水素基を示す。置換基としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*i*-ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、オクチル、ノニルドデシルなどのアルキル基、フェニル、*o*-

特開昭63-168393 (9)

ーナフチル、β-ナフチルなどのアリール基、トリル、キシリル、ビフェニル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、アミロキシフェニル、ジメトキシフェニル、ジエトキシフェニル、ヒドロキシフェニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、ブロモフェニル、ジブロモフェニル、ニトロフェニル、ジエチルアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニルなどの置換アリール基、ステリル、クロロステリル、ジメチルアミノステリル、ジエチルアミノステリル、ジプロピルアミノステリル、ジブチルアミノステリル、ジペンシルアミノステリル、ジフェニルアミノステリル、メトキシステリル、エトキシステリルなどの置換もしくは未置換のステリル基などを挙げることができる。

R₁およびR₂は、各々

(a) 水素原子

(b) 置換もしくは未置換のアルキル基、特に炭素原子数1~15のアルキル基：例えば、メチル、エ

ノステリル

R₃は、置換もしくは未置換アリール基（フェニル、ローナフチル、β-ナフチル、トリル、キシリル、ビフェニル、エチルフェニル、ジエチルフェニル、メトキシフェニル、ジメトキシフェニル、トリメトキシフェニル、エトキシフェニル、ジエトキシフェニル、アミロキシフェニル、ヒドロキシフェニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、ブロモフェニル、ジブロモフェニル、トリブロモフェニル、ジプロミフェニル、トリプロモフェニル、ニトロフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジエチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニル、ジフェニルアミノフェニル）又は置換もしくは未置換の複素環基（3-カルバゾリル、9-メチル-3-カルバゾリル、9-エチル-3-カルバゾリル、7-ニトロ-9-エチル-3-カルバゾリル、2-ピリジル、4-ピリジル、4-ピリジル、2-キノリル、4-キノリル、3-インドリル、2-フェニル-3-インドリル、1-メチル-2-フェニル

チル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヒープチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル

(c) アリール基：フェニル、ローナフチル、β-ナフチル

(d) 置換アリール基：トリル、キシリル、ビフェニル、エチルフェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、アミロキシフェニル、ジメトキシフェニル、ジエトキシフェニル、ヒドロキシフェニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、ブロモフェニル、ジブロモフェニル、ニトロフェニル、ジエチルアミノフェニル、ジメチルアミノフェニル、ジベンジルアミノフェニル

(e) ステリル基：ステリル

(f) 置換ステリル基：クロロステリル、ジクロロステリル、メチルステリル、ジメチルステリル、メトキシステリル、エトキシステリル、ジメチルアミノステリル、ジエチルアミノステリル、ジプロピルアミノステリル、ジブチルアミノステリル、ジペンシルアミノステリル、ジフェニルアミ

ノ-3-インドリル)を示す。

R₄およびR₅は、水素原子又はアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、オクチル、ノニル）を示す。mは1又は2を示し、nは0、1、2または3を示す。但し、nが2または3の時R₄はそれぞれ同一もしくは異なってもよく、またR₅はそれぞれ同一もしくは異なってもよい。

A⁺は、陽イオン、例えばパークロレート、フルオロボレート、アイオダイド、クロライド、ブロマイド、サルフェート、パーアイオダイド、ペートルエンスルフォネートなどを表わす。

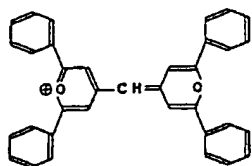
以下、本発明で用いるビリウム化合物の具体例を下記に列挙する。

前記一般式〔I〕で表わされる化合物の例

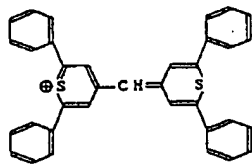
化合物No.

化合物例

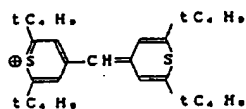
(1)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

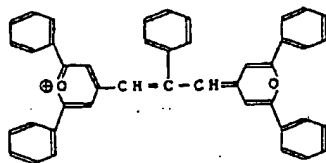
(2)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

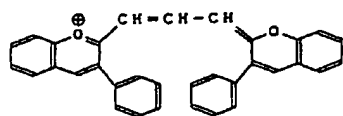
(3)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

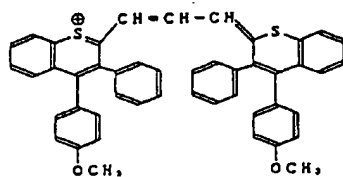
(7)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

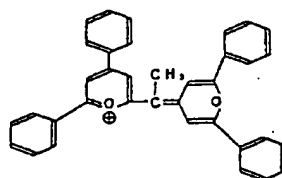
(8)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

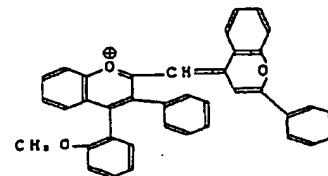
(9)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

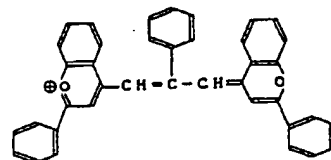
(4)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

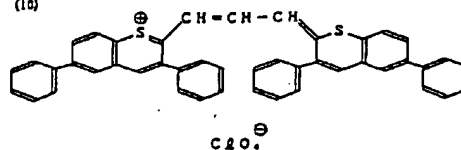
(5)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

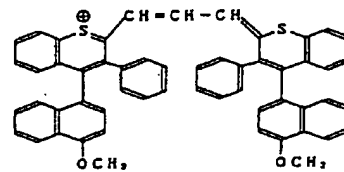
(6)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

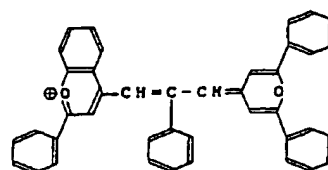
(10)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

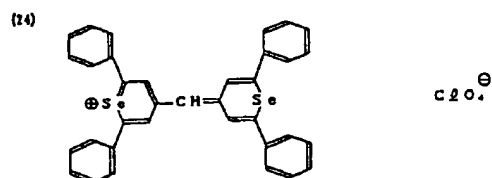
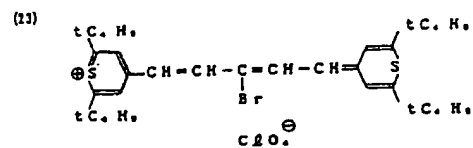
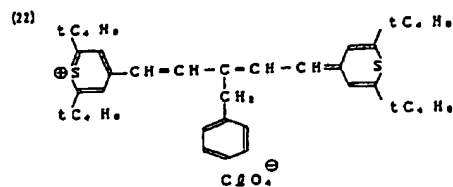
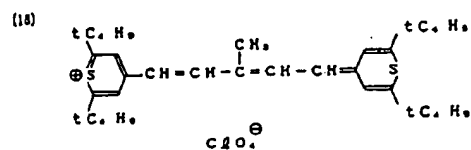
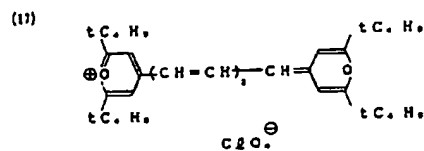
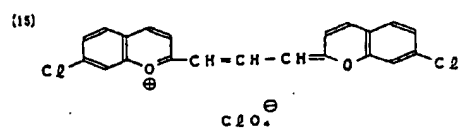
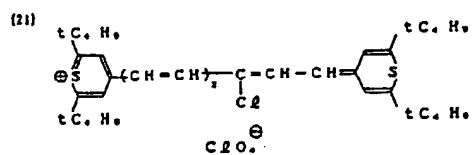
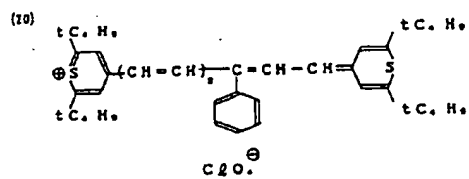
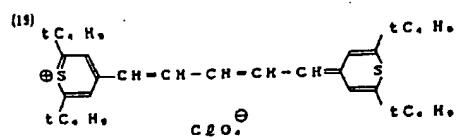
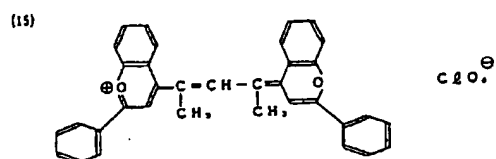
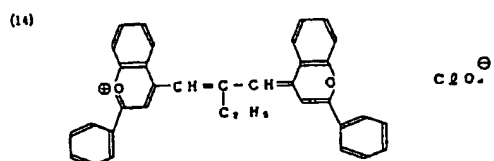
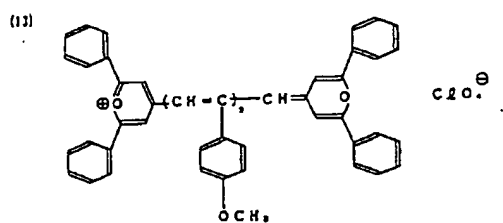
(11)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

(12)

 $\text{C}_2\text{O}_2^\ominus$

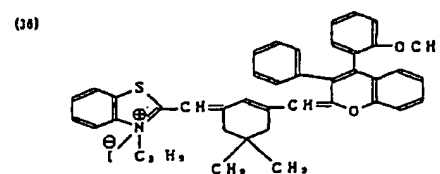
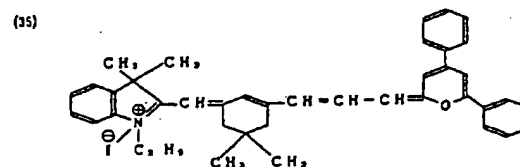
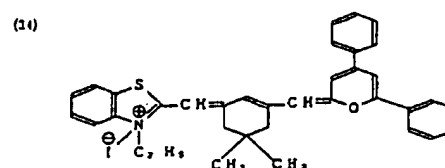
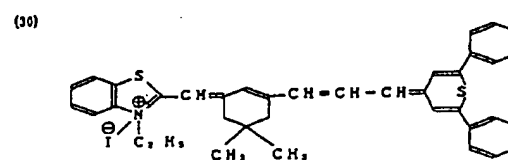
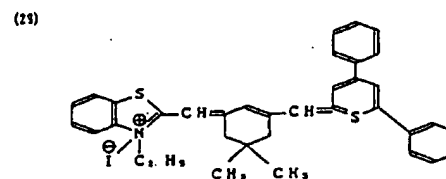
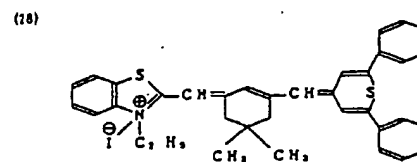
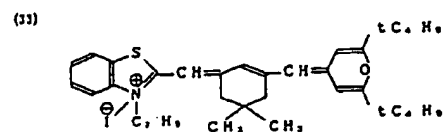
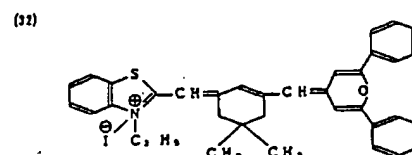
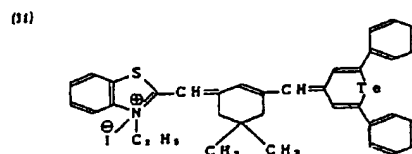
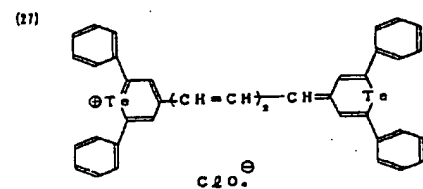
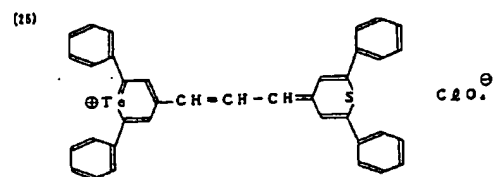
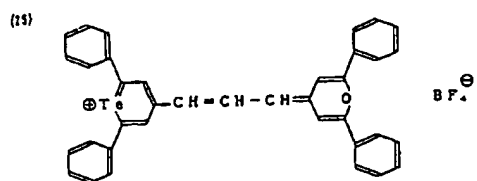
特開昭63-168393 (11)



特開昭63-168393 (12)

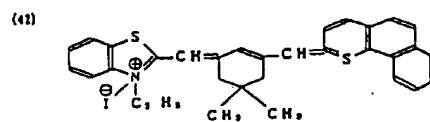
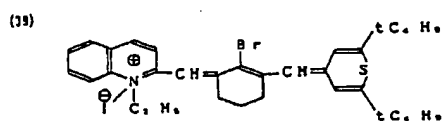
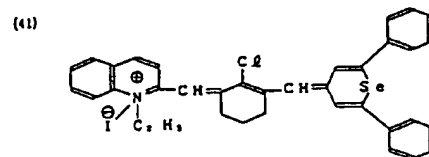
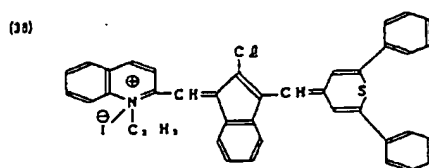
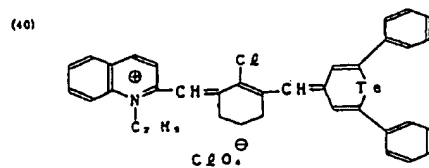
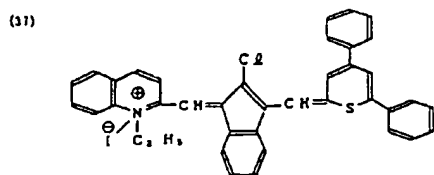
前記一般式〔II〕で表わされる化合物の例

化合物No. 化合物例

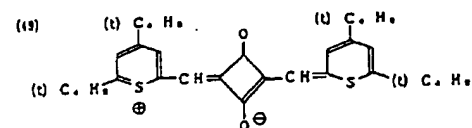
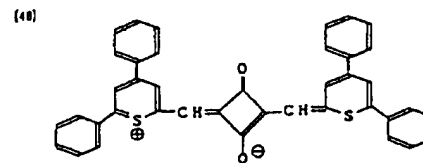
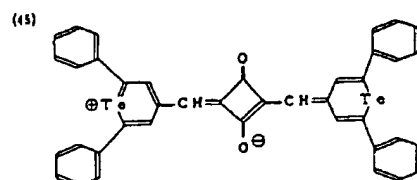
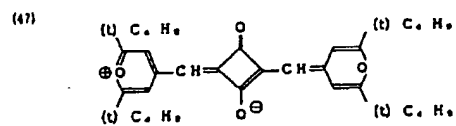
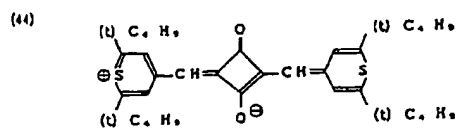
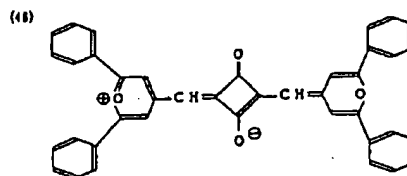
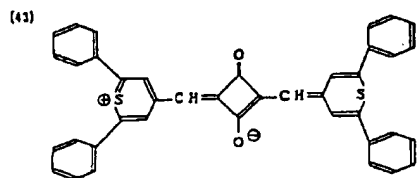


(13)

特開昭63-168393 (13)

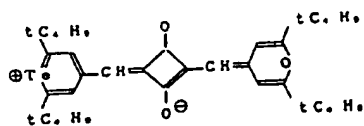


前記一般式〔Ⅲ〕で表わされる化合物の例
化合物No. 化合物例

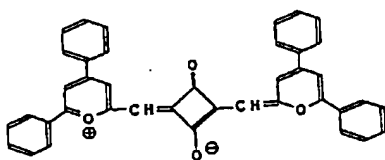


特開昭63-168393 (14)

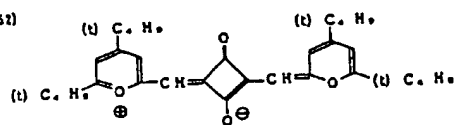
(50)



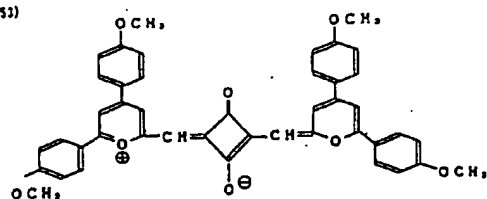
(51)



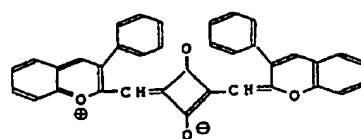
(52)



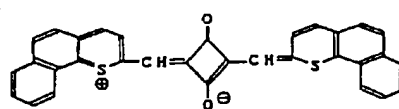
(53)



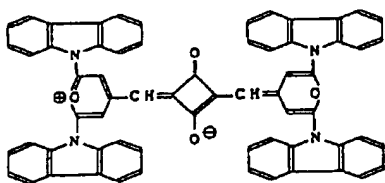
(54)



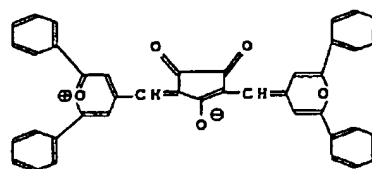
(55)



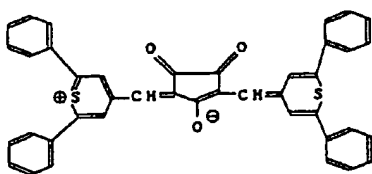
(56)



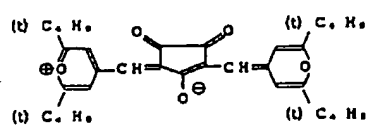
(59)



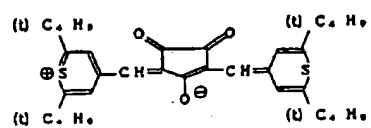
(57)



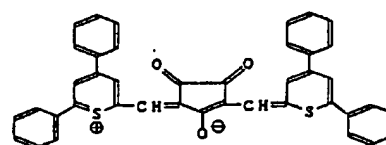
(60)

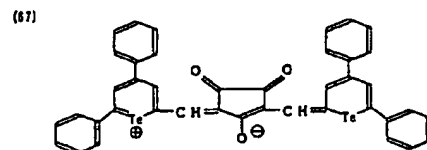
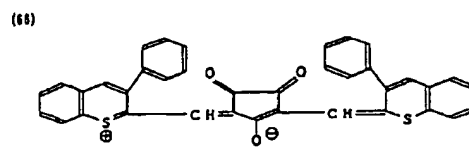
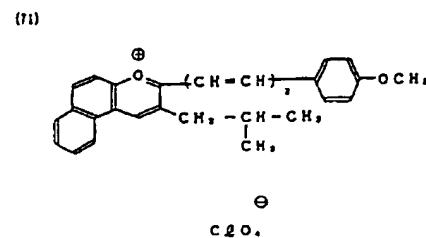
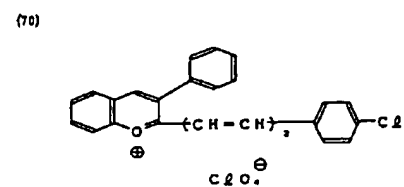
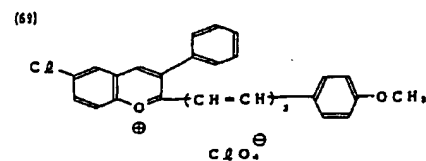
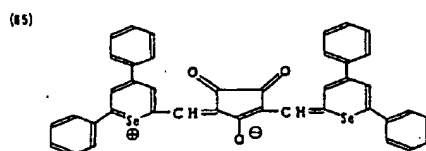
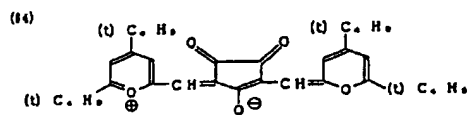
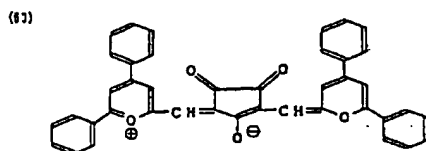
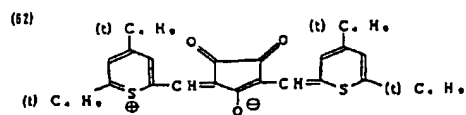


(58)

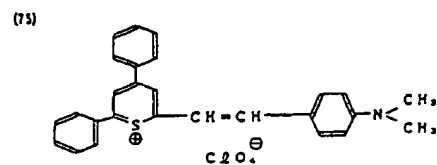
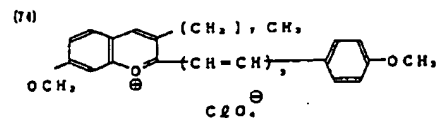
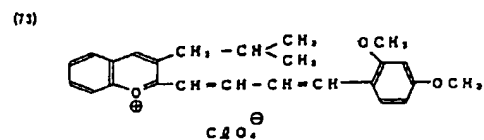
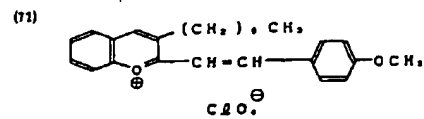
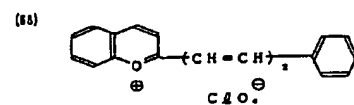


(61)

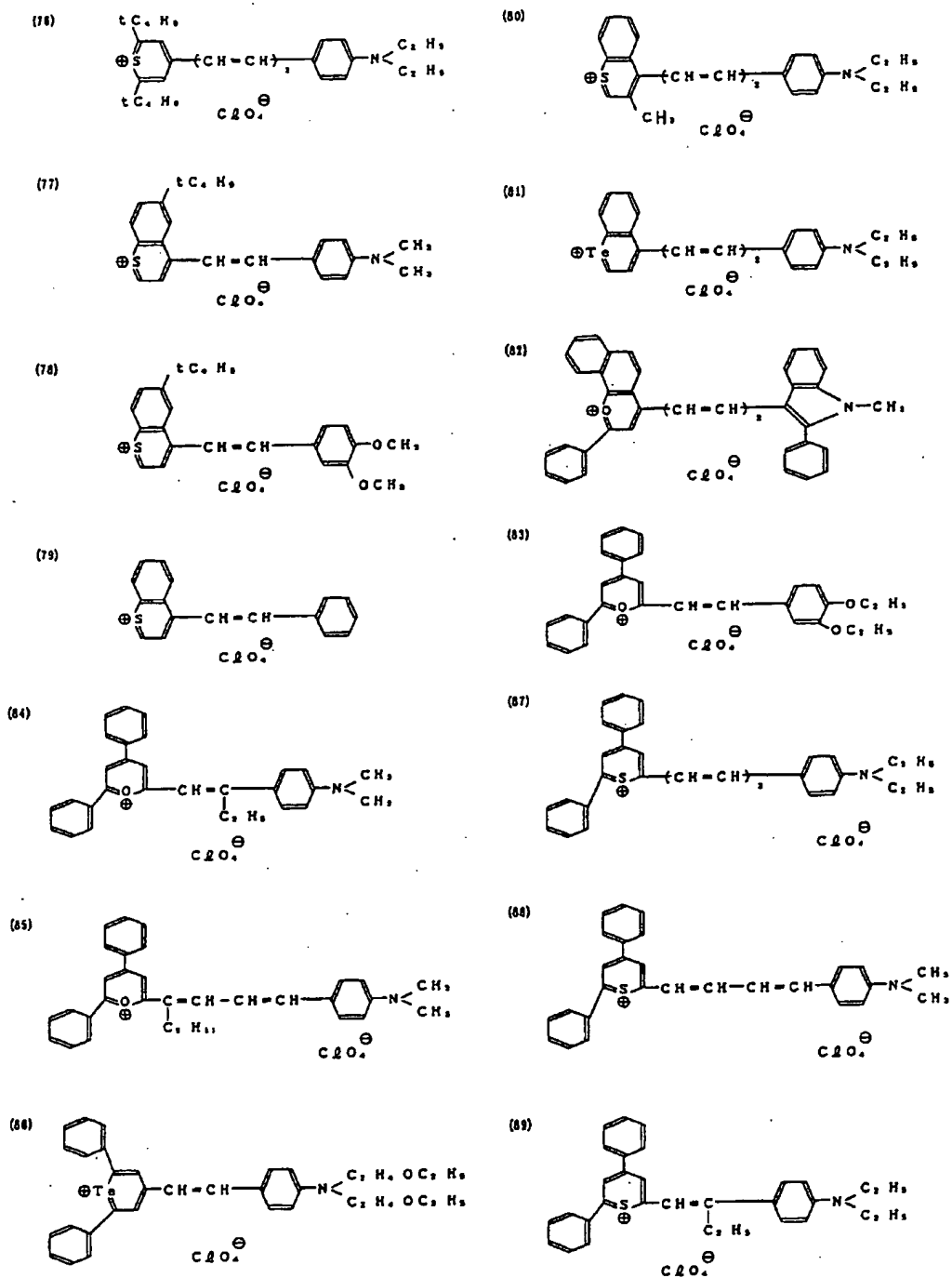




前記一般式〔Ⅳ〕で表わされる化合物の例
化合物No. 化合物例

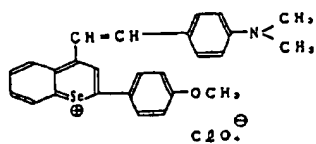


特開昭63-168393 (16)

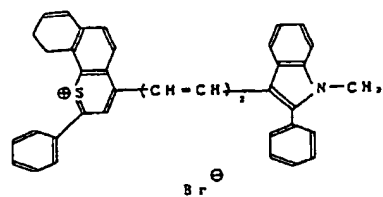


特開昭63-168393 (17)

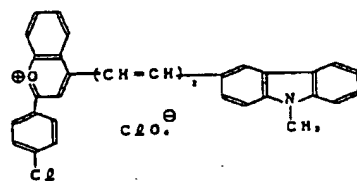
(90)



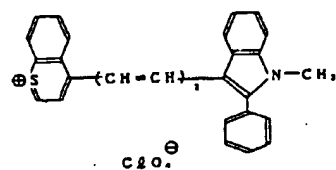
(93)



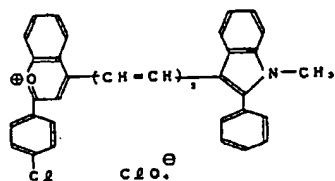
(91)



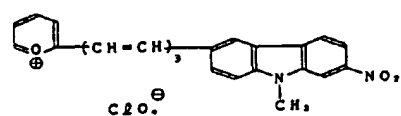
(94)



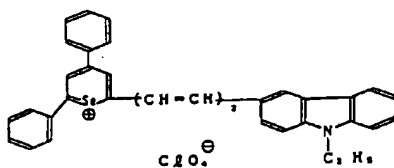
(92)



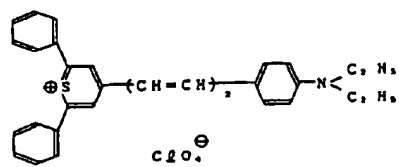
(95)



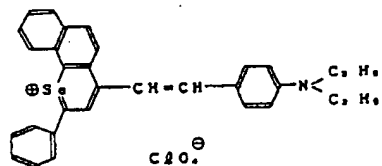
(96)



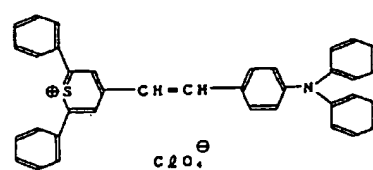
(99)



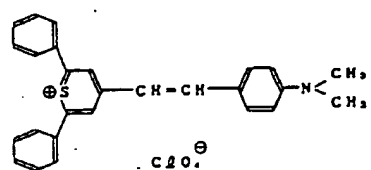
(97)



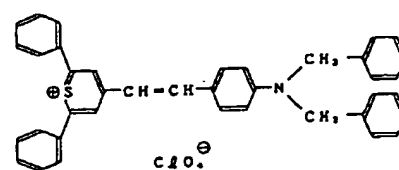
(100)



(98)

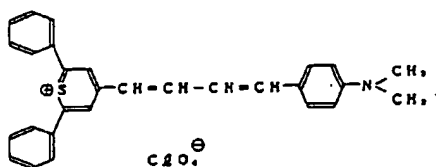


(101)

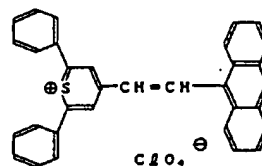


特開昭63-168393 (18)

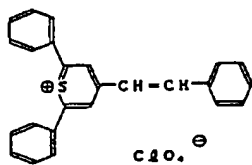
(102)



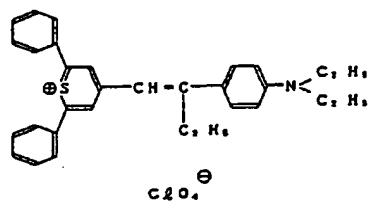
(105)



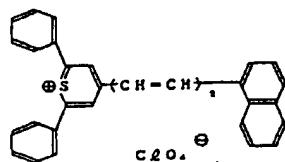
(103)



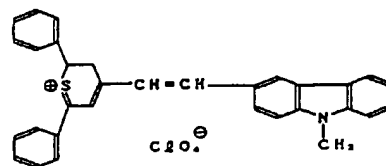
(106)



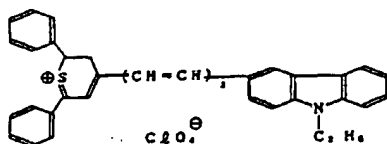
(104)



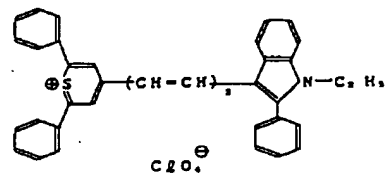
(107)



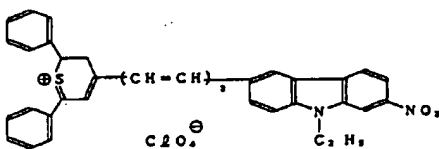
(108)



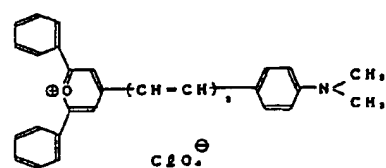
(111)



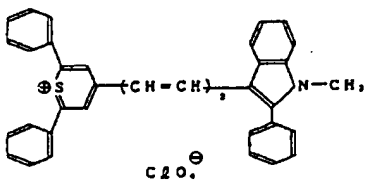
(109)



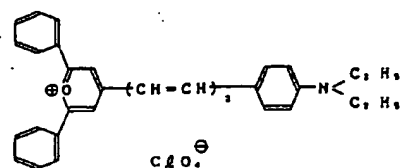
(112)

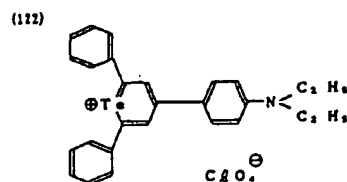
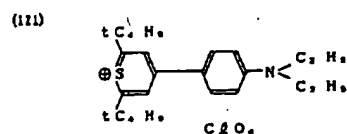
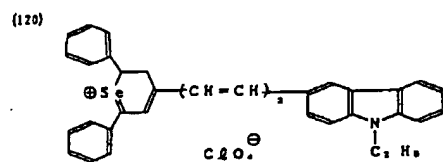
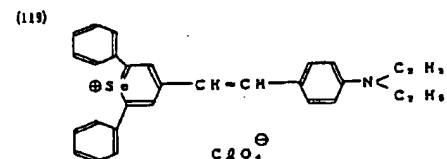
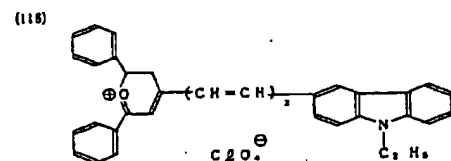
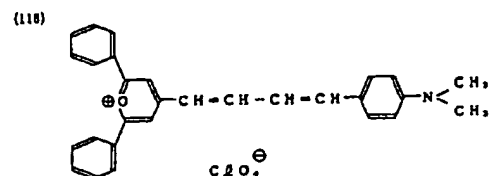
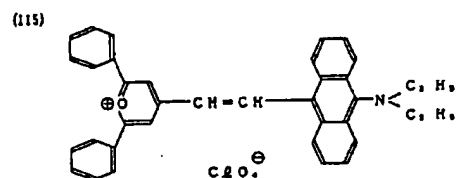
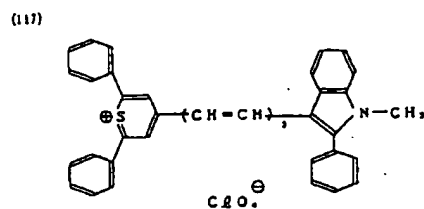
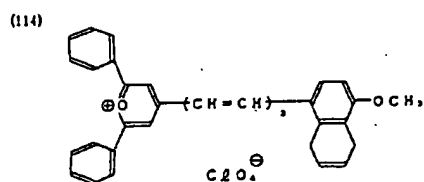


(110)



(113)





このような色素は一般に800nm付近に吸収係数の大きい吸収ピークを有し、また有機溶剤に対する溶解性も良く、耐光性があり、光学情報記録媒体として、優れたものである。しかも反射率も十分に有しているが経時的に結晶化しやすい傾向がある。本発明はこれらのポリリウム系化合物に金属キレート化合物を含有させることにより反射率があがり、かつ保存安定性に優れた媒体を提供するものである。

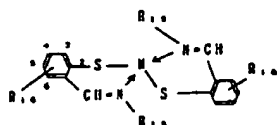
これらの金属キレート化合物の記録層中での挙動は定かではないが、色素同士のスッキング相互作用に影響を与え、バックリング状態が変わり、記録層中での屈折率を大きくしたために記録状態での反射率が向上するものと考えられる。また、そのような色素とキレート化合物との会合状態が結晶化を阻止し、保存安定性を増加するものと思われる。

特開昭63-168393 (20)

本発明で用いられるキレート化合物は中心金属がZn, Cu, Ni, Co, Mn, Pd, Zr等の過渡金属類が好ましい。

上記記載した様な安定化剤として使用出来るキレート化合物の具体例を以下に挙げる。

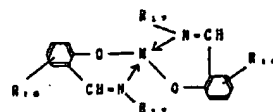
1) 下記式で示されるチオサリチラルドキシム系



R1a は水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基でもう一方のR1aと結合しても良い。R1b はアルキル基、ハロゲン原子、水素原子、ニトロ基又はベンゾ融合系基を置き、中心金属MはCu, Ni, Co又はPdを置き。

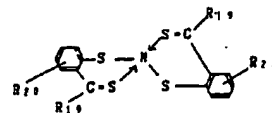
具体例. No.	R1a	R1b	M
N-1-1	OH	H	Cu
N-1-2	OH	H	Ni
N-1-3	H	4-C6H5	Ni
N-1-4	C6H5	5-C6H5	Ni
N-1-5	i-C3H7	H	Co
N-1-6	n-C6H13	4-CH3	Ni
N-1-7	n-C6H13	4-CH3	Pd
N-1-8	C6H5	H	Ni
N-1-9	H	5,6-C6H4	Ni
N-1-10	-CH2-	4-NO2	Ni

2) 下記式で示されるサリチラルドキシム系



R1a は水素原子、水酸基、アルキル基、アリール基でもう一方のR1aと結合しても良い。R1b は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基又はベンゾ融合系基を置き、MはCu, Ni, Co又はPdを置き。

3) チオアセトチオフェノン系

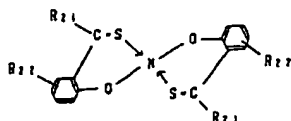


R1a はアルキル基、アリール基、R1b は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ニトロ基又はベンゾ融合系基を置き、MはCu, Ni又はPdを置き。

具体例. No.	R1a	R1b	M
N-2-1	H	H	Cu
N-2-2	CH3	H	Ni
N-2-3	OH	5-C6H5	Cu
N-2-4	C6H5	5-C6H5	Ni
N-2-5	C6H7	4-C6H5	Ni
N-2-6	(CH2)3CH3	4-CH3	Ni
N-2-7	(CH2)11CH3	5,6-C6H4	Ni
N-2-8	i-C3H7	5,6-C6H4	Co
N-2-9	OH	4-C6H5	Co
N-2-10	OH	H	Pd
N-2-11	-CH2-	4-NO2	Ni
N-2-12	-CH2-	4-NO2	Cu

具体例. No.	R1a	R1b	M
N-3-1	CH3	H	Ni
N-3-2	C6H5	4-CH3	Ni
N-3-3	C6H5	4-C6H5	Ni
N-3-4	4'-(CH2)2N-C6H4-	H	Ni
N-3-5	4'-C6H4-C6H4-	4-CH3	Ni
N-3-6	CH3	4-CH3	Pd
N-3-7	C6H5	4-C6H5	Pd
N-3-8	CH3	4-NO2	Ni
N-3-9	C6H5	C6H5	Ni

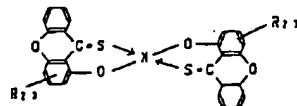
4) アセトフェノン系



R₂₁ はアルキル基、アリール基、R₂₂ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はベンゾ融合系基を要し、MはCu、Ni、又はPdを要す。

具体例、No.	R ₂₁	R ₂₂	M
N-4-1	CH ₃	H	Cu
N-4-2	C ₂ H ₅	4-CH ₃	Cu
N-4-3	CH ₃	H	Ni
N-4-4	C ₂ H ₅	4-CH ₃	Ni
N-4-5	(CH ₂) ₃ CH ₃	C ₆ H ₅	Ni
N-4-6	(CH ₂) ₇ CH ₃	C ₆ H ₅	Ni
N-4-7	C ₂ H ₅	5,8-C ₆ H ₄	Ni
N-4-8	CH ₃	H	Pd
N-4-9	(CH ₂) ₃ CH ₃	4-C ₆ H ₄	Pd

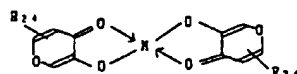
5) オキシサリチン系



R₂₃ は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を要し、MはCu又はNiを表す。

具体例、No.	R ₂₃	M
N-5-1	H	Cu
N-5-2	H	Ni
N-5-3	4-CH ₃	Ni

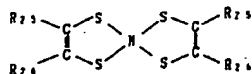
6) ビロノコン酸系



R₂₅ は水素原子、又はアルキル基を要し、MはCu、Ni、Co又はMnを要す。

具体例、No.	R ₂₅	M
N-6-1	H	Mn
N-6-2	H	Ni
N-6-3	2-C ₂ H ₅	Ni

7) ビス・ジチオニッケル系

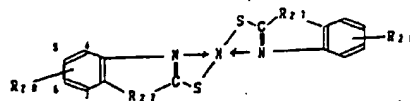


R₂₅、R₂₆は、置換ないし非置換のアルキル基、アリール基又はアリール基またはR₂₅、R₂₆で芳香族環を形成しても良い。MはCu、Ni、Co又はPdを表す。この場合、Mは負電荷を持ち、カウンタ・カチオンを持っても良い。

No.	R ₂₅	R ₂₆	M
N-7-1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cu
N-7-2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Ni
N-7-3	p-(C ₂ H ₅) ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Ni
N-7-4	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Ni
N-7-5	CH ₃ CO	CH ₃ CO	Ni

N-7-6	-CH-CH-CH-CH-	Ni
N-7-7	-CH-C-C-CH- C ₂ C ₂	Ni
N-7-8	-CH-C-CH-CH- N(C ₂ H ₅) ₂	Ni
N-7-9	-CH-C-CH-CH- CH ₃	Ni
N-7-10	-CH-C-C-CH- CH ₃ CH ₃	Ni
N-7-11	-CH-CH-CH-CH-	Co

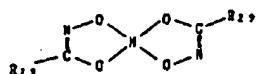
8) メルカプトベンゾアゾール系



R₂₇ はイオウ原子、置換ないし非置換のアミノ基、酸基原子又はチオケトン基、R₂₈ は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はアミノ基を要し、MはZn、Cu又はNiを表す。

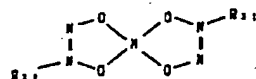
No.	R ₁₁	R ₁₂	M
N-8-1	O	H	Zn
N-8-2	O	S-CH ₃	Zn
N-8-3	S	H	Ni
N-8-4	S	S-CH ₃	Ni
N-8-5	S	S-CH ₃	Ni
N-8-6	S	4-CH ₃	Ni
N-8-7	S	S-(CH ₂) ₂ H	Ni
N-8-8	NH	H	Ni
N-8-9	NH	S-CH ₃	Ni
N-8-10	NCH ₃	H	Ni
N-8-11	NH	8-C ₇ H ₅	Ni
N-8-12	C-S	H	Ni

9) ヒドロキナム酸系



R₁₉ はアルキル基、アリール基又はステリル基を表わし、M はCu、Ni、又はCoを表わす。

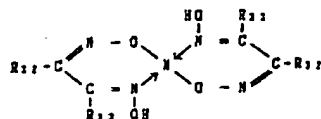
11) ニトロソヒドロキシルアミン系



R₂₁ はアルキル基又はアリール基、M はCu、Ni又はCoを表わす。

No.	R ₂₁	M
N-11-1	C ₆ H ₅	Cu
N-11-2	C ₆ H ₅	Ni
N-11-3	p-(CH ₂) ₂ H-C ₆ H ₄ -	Cu
N-11-4	p-(CH ₂) ₂ H-C ₆ H ₄ -	Ni

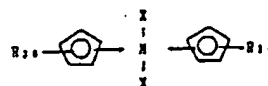
12) ジオキサシム系



R₂₂、R₂₃ はアルキル基又はアリール基、M はNiを表わす。

No.	R ₁₉	M
N-9-1	C ₆ H ₇	Cu
N-9-2	C ₆ H ₅	Ni
N-9-3	C ₆ H ₅ CH-CH-	Ni
N-9-4	CH ₂ -C ₆ H ₅ CH-CH-	Ni

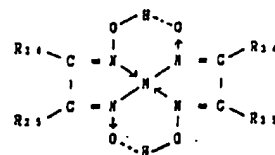
10) ビスシクロペンタジエン系



R₁₉ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシル基又はアリール基を表わし、M はNi又はZrを表わす。

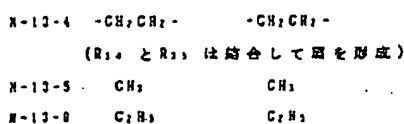
No.	R ₁₉	M	X
N-10-1	H	Ni	-
N-10-2	H	Zr	CH ₃
N-10-3	CH ₃ CO	Ni	-
N-10-4	CH ₃	Ni	-
N-10-5	C ₆ H ₅	Ni	-

13) グリオキサシム系

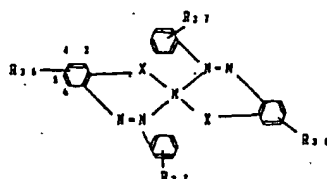


R₂₄、R₂₅ はアルキル基、アミノ基、アリール基又はフラン基、又はR₂₄とR₂₅で脂環式化合物を形成しても良い。M はNiを表わす。

No.	R ₂₄	R ₂₅
N-13-1	NH ₂	NH ₂
N-13-2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
N-13-3		



14) 下記式で示される化合物

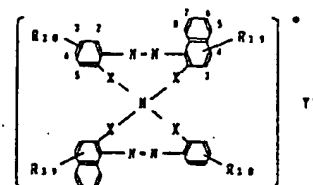


R_{16} , R_{17} は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基で X は酸素原子又は硫黄原子、 M は Ni を表す。

No.	R_{16}	R_{17}	X
N-14-1	H	H	O
N-14-2	3- CH_3	m- CH_3	O
N-14-3	4- CH_3	m- CH_3	O
N-14-4	3- C_2H_5	p- C_2H_5	O

N-14-5	H	H	S
N-14-6	3- CH_3	m- CH_3	S
N-14-7	4- CH_3	m- C_2H_5	S
N-14-8	3- C_2H_5	p- C_2H_5	S

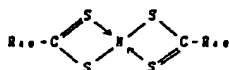
15) 下記式で示される化合物



R_{20} , R_{21} は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はニトロ基、 X は酸素原子又は硫黄原子、 M は Ni 、 Y^+ は 4 級アンモニウムカチオンを表す。

No.	R_{20}	R_{21}	X
N-15-1	3- CH_3	H	O
N-15-2	3- C_2H_5	4- CH_3	O
N-15-3	4- NO_2	4- CH_3	O
N-15-4	H	4- CH_3	S
N-15-5	3- NO_2	4- C_2H_5	S

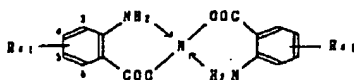
16)



R_{24} はアミノ基、 M は Cu , Ni , Co 又は Pd を表す。

No.	R_{24}	M
N-16-1	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}$	Ni
N-16-2	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}$	Ni

17) アントラニル酸系



R_{26} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシル基、ニトロ基又はアルコキシ基、 M は Zn , Cu , Ni 又は Co を表す。

No.	R_{26}	M
N-17-1	H	Cu
N-17-2	4- C_2H_5	Ni
N-17-3	4- NO_2	Ni
N-17-4	3- CH_3	Ni

このような金属キレート化合物と色素を組み合わせることににより反効率をあげることが出来、保存安定性を改良することが出来る。この様な金属キレート化合物は記録層を形成する記録材料全量に対し 1~50 重量%程度、好ましくは 5~40 重量%、さらに好ましくは 10~30 重量%含有されることが望ましい。

また、色素、金属キレート化合物以外にバインダーを配合しても良い。好適なバインダーとしては、広範な樹脂から選択することができる。具体的にはニトロセルロース、リン酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、ミリスチン酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロース、酢酸・酪酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリステレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニ

ルブチアール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂類、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマーなどの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリ(4,4'-イソプロピリデン、ジフェニレン-コ-1,4'-シクロヘキシレンジメチレンカーボネート)、ポリ(エチレンジオキシ-3,3'-フェニレンチオカーボネート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-コ-テレフタレート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4'-sec-ブチリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカー

ボネート-ブロッカー-オキシエチレン)などのポリアリレート樹脂類、或はポリアミド類、ポリイミド類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンなどのポリオレフィン類などを用いることができる。

塗工の際に使用できる有機溶剤は、分散状態とするか、あるいは非晶質状態とするかによって異なってくるが、一般には、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、クロロエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、あるいはベンゼ

ン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、アニソールなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

基板としては、ガラス、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、エポキシ、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート等が使用される。基板上には通常トラッキングのために罫を持っており、さらにその上に、記録層との接着性向上あるいは耐溶剤性改良のために下引き層を有しても良い。

本発明によれば反射率をあげトラッキングが安定してかかり、高いC/N比を得、保存安定性の良い光字情報記録媒体を得ることが出来る。

【実施例】

以下、本発明の実施例をあげ詳細に説明する。
実施例 1~10

直径120mm、内径15mmのアクリルディスク基板の上に、下記第1表に示されるビリリウム化合物と金属キレート化合物の組み合わせからなる材料を所定の溶剤を用いて、膜厚800~1000Åの記録層を形成した。

このようにして得た記録媒体の基板側から830nmの半導体レーザー光を用いて記録周波数2MHz、回転数1000rpm、記録パワー8mW、読み出しパワー0.1mWで書き込み、読み出しを行い、その読み出し波形をスペクトル解析によりC/N値を測定した。

次に、同じ記録媒体を80℃、90%RHの条件下で1000時間放置して保存性加速実験を行い、反射率およびC/N値を測定した。その結果を第2表に示す。

比較例 1~3

実施例3、6および8と同様のビリリウム化合物を使用して、金属キレート化合物を用いずに実

特開昭63-168393 (25)

実施例 1 と同様の方法により記録層を形成し、実施例 1 と同様の試験を行った結果を第 1 表および第 2 表に併記する。

第 1 表

	ビリリウム化合物		金属キレート化合物	
	No.	添加量 (wt%)	No.	添加量 (wt%)
実施例 1	3	70	N-8-5	10
実施例 2	17	90	N-15-1	10
実施例 3	26	90	N-3-6	10
実施例 4	34	80	N-10-2	20
実施例 5	44	90	N-7-7	10
実施例 6	49	80	N-14-7	20
実施例 7	50	90	N-3-9	10
実施例 8	56	90	N-7-3	10
実施例 9	88	80	N-14-7	20
実施例 10	119	80	N-12-3	20
比較例 1	26	100	-	-
比較例 2	49	100	-	-
比較例 3	56	100	-	-

第 2 表

	初 期		保存性 加速実験後	
	反射率 (%)	CN値 (dB)	反射率 (%)	CN値 (dB)
実施例 1	25.5	48	24.0	46
実施例 2	27.7	48	21.6	46
実施例 3	24.1	47	23.3	46
実施例 4	23.5	47	22.0	46
実施例 5	24.5	48	22.7	47
実施例 6	25.9	49	24.5	47
実施例 7	23.8	47	22.5	46
実施例 8	26.0	51	24.7	50
実施例 9	25.5	51	24.2	50
実施例 10	23.8	48	21.6	46
比較例 1	22.9	46	19.8	41
比較例 2	25.0	48	21.0	42
比較例 3	24.3	47	19.0	39

〔発明の効果〕

以上のように、本発明によれば、ビリリウム化合物と金属キレート化合物を用いることによって記録層の反射率をあげ、且つ保存性を改善した光字記録媒体を提供することができる優れた効果を得られる。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 廣 辺 徳 康

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-043396**

(43)Date of publication of application : **13.02.1990**

(51)Int.Cl.

C25D 9/02

(21)Application number : **63-192156**

(71)Applicant : **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(22)Date of filing : **02.08.1988**

(72)Inventor : **SAJI TETSUO**

(54) **PRODUCTION OF THIN PHTHALOCYANINE COMPOUND COMPLEX FILM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain the title thin film having an absorption maximum in the near IR region by electrolyzing a micellar soln. obtained by solubilizing the phthalocyanine compd. complex of one kind of metal selected from Mg, Al, and V.

CONSTITUTION: The phthalocyanine compd. complex of one kind of metal selected from Mg, Al and V is prepared. The complex is solubilized in an aq. solvent by using a micelle forming agent consisting of a ferrocene derivative to obtain a micellar soln. The micellar soln. is then electrolyzed to form the thin film of a metal phthalocyanine compd. complex on an electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-43396

⑬ Int. Cl.

C 25 D 9/02

識別記号

庁内整理番号

7179-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 金属フタロシアニン化合物錯体薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭63-192156

⑰ 出 願 昭63(1988)8月2日

特許法第30条第1項適用 昭和63年3月14日、社団法人日本化学会発行の「日本化学会第56春季年会講演予稿集Ⅱ」に発表

⑱ 発 明 者 佐 治 哲 夫 東京都大田区北千束1-36-10
⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

明 細 書

1. 発明の名称

金属フタロシアニン化合物錯体薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) マグネシウム、アルミニウムおよびバナジウムから選ばれた一種の金属のフタロシアニン化合物錯体を、水性媒体中でフェロセン誘導体よりなるミセル化剤にて可溶化し、得られるミセル溶液を電解して電極上に前記金属フタロシアニン化合物錯体の薄膜を形成することを特徴とする金属フタロシアニン化合物錯体薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は金属フタロシアニン化合物錯体薄膜の製造方法に関し、詳しくはマグネシウム、アルミニウムあるいはバナジウムからなる金属のフタロシアニン化合物錯体を素材として、特定のミセル化剤を用いると共に電気化学的手法を講じることにより、近赤外領域に吸収を有し、半導体レーザー用記憶媒体等に適用できる金属フタロシアニン

化合物錯体の薄膜を効率よく製造する方法に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

一般に、マグネシウムをはじめとする特定の金属のフタロシアニン化合物錯体は、近赤外領域に極大吸収を有するため、半導体レーザー用記憶媒体等としての応用が可能であり、その実用化が期待されている。また、この金属フタロシアニン化合物錯体を半導体レーザー用記憶媒体等として実用に供するためには、薄膜化することが効果的であり、今までにいくつかの試みがなされている。

従来から、波長800nm前後の領域に吸収を有するフタロシアニン化合物のマグネシウム錯体の粉末は製造されている。しかし、これを膜形成の一般的な手法である蒸着法で膜化すると、吸収領域が680nm前後にシフトしたマグネシウム錯体に変化してしまうという大きな問題がある。

また、上述のフタロシアニン化合物のマグネシウム錯体粉末を、溶媒に溶かして基体に塗布する場合にも、溶媒の種類によっては680nm前後

に吸収ピークを有する結晶に変化してしまい、半導体レーザー用記憶媒体等には不適当なものとなるという問題がある。

本発明者はこのような状況下で、フタロシアニン化合物の金属錯体、特にマグネシウム錯体、アルミニウム錯体およびバナジウム錯体を、近赤外領域に吸収を有する結晶状態を変化させることなく、そのまま薄膜化する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

(課題を解決するための手段)

その結果、先般、本発明者らのグループが開発した所謂ミセル電解法(特願昭62-75930号明細書等)を適用すると、容易に薄膜化が可能であるとともに、得られるフタロシアニン化合物の金属錯体の薄膜が、所望する近赤外領域に強大吸収を有するものとなり、これが半導体レーザー用記憶媒体等に適用できることを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち本発明は、マグネシウム、アルミニウムおよびバナジウムから選ばれた一種の金属の

フタロシアニン化合物錯体を、水性媒体中でフェロセン誘導体よりなるミセル化剤にて可溶化し、得られるミセル溶液を電解して電極上に前記金属フタロシアニン化合物錯体の薄膜を形成することとを特徴とする金属フタロシアニン化合物錯体薄膜の製造方法を提供するものである。

本発明の方法は、所謂ミセル電解法の原理にしたがって進行し、電極(陽極)上に金属フタロシアニン化合物錯体の薄膜が形成される。つまり、水に必要に応じて支持電解質等を加えて電気伝導度を調節した水性媒体に、フェロセン誘導体よりなるミセル化剤と金属フタロシアニン化合物錯体の微粒子を加えて充分に混合攪拌して分散させると、該金属フタロシアニン化合物錯体を内部にとり込んだミセルが形成され、これを電解処理するとミセルが陽極に引き寄せられて陽極上でミセル中のフェロセン誘導体が電子 e^- を失い(フェロセン中の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化される)、それとともにミセルが崩壊して内部の金属フタロシアニン化合物錯体が陽極上に析出して薄膜を形成する。

- 3 -

一方、酸化されたフェロセン誘導体は陰極に引き寄せられて電子 e^- を受け取り、再びミセルを形成する。

このようなミセルの形成と崩壊が繰返される過程で、金属フタロシアニン化合物錯体の粒子が陽極上に析出して薄膜状のものとなり、目的とする薄膜が形成されるのである。

本発明の方法で用いるミセル化剤は、フェロセン誘導体よりなるものである。ここでフェロセン誘導体としては各種のものがあるが、大きく分けて下記の(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の三種をあげることができる。

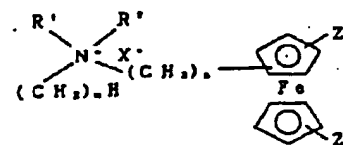
まず(Ⅰ)炭素数4~16(好ましくは8~14)の主鎖を有するアンモニウム型(好ましくは第四級アンモニウム型)のカチオン性界面活性剤にフェロセン化合物(フェロセンあるいはフェロセンに適当な置換基(アルキル基、アセチル基など)が結合したもの)が結合したものがあげられる。ここで主鎖の炭素数が少ないものでは、ミセルを形成せずまた多すぎるものでは、水に溶解しなく

- 4 -

なるといふ不都合がある。

この界面活性剤にフェロセン化合物が結合する態様は様々であり、大別して界面活性剤の主鎖の末端に結合したもの、主鎖の途中に直接あるいはアルキル基を介して結合したもの、主鎖中に組み込まれたものなどの態様があげられる。

このようなアンモニウム型のフェロセン誘導体としては、一般式



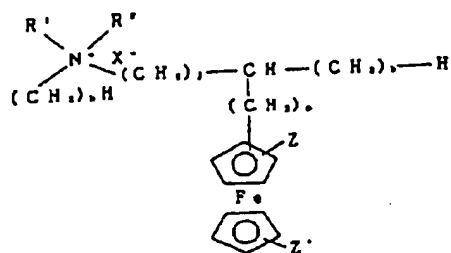
(式中、 R' 、 R'' はそれぞれ水素または炭素数1~4(但し、後述の整数 m を超えない)のアルキル基を示し、 Z 、 Z' はそれぞれ水素または置換基(メチル基、エチル基、ノトキシ基あるいはカルボノトキシ基など)を示し、 X はハロゲンを示す。また、 m 、 n は $m \geq 0$ 、 $n \geq 0$ でありかつ $4 \leq m+n \leq 16$ を満たす整数を示す。)

- 5 -

- 586 -

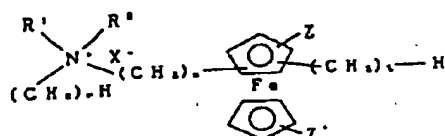
- 6 -

一、形式



(式中、 R', R'', X, Z, Z' は前記と同じ(但し、 R', R'' の炭素数は後述の整数 h を超えない。)である。また、 h, j, k は $h \geq 0, j \geq 0, k \geq 1$ でありかつ $3 \leq h + j + k \leq 15$ を満たす整数を示し、 p は $0 \leq p \leq k - 1$ を満たす整数を示す。)

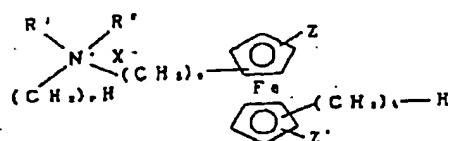
一般式



(式中、 R^1, R^2, X, Y, Z, Z' は府記と同じ
(但し、 R^1, R^2 の要素数は後述の整数 r を超えない。)である。また、 r, s, t は $r \geq 0, s \geq 0, t \geq 1$ でありかつ $4 \leq r + s + t \leq 16$ を満たす整数を示す。)

あるいは

一般式



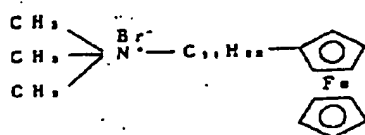
(式中、 $R^1, R^2, X, Y, Z, Z', r, s, t$ は前記と同じである。)

下達されるものがあげられる。

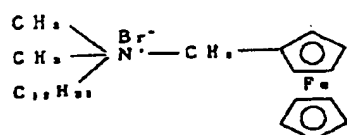
このエステル化剤としてのフェロセン誘導体の具
体例を示せば、

- 2 -

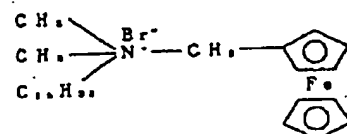
式



五



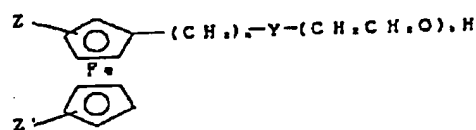
式



などがあげられる。

次に、(2) 抽のタイプのフェロセン試導体として

一般式

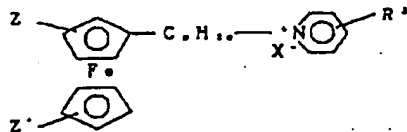


で表わされるエーテル型のフェロセン誘導体があげられる。ここで、 a は 2~18 の整数を示し、また b は 2.0~50.0 の実数である。 a は上述の如く 2~18 の整数であるから、取替炭素原子と Y との間にエチレン基、プロピレン基等の炭素数 2~18 のアルキレン基が介在したものとなる。また、 b は 2.0~50.0 の間の整数のみならず、これらを含む実数を意味するが、これはフェロセン誘導体を構成するオキシエチレン基 $(-CH_2CH_2O-)$ の繰返し数の平均値を示すものである。さらに、上記一般式中の Y は、酸素 $(-O-)$ あるいはオキシカルボニル基 $(-O-C=O-)$

を示し、 Z 、 Z' はそれぞれ前述の如く水素あるいは置換基を示す。

これらのエーテル型フェロセン誘導体は、
願昭62-212718号明細書に記載された方法等によって製造することができる。

さらに、図他のタイプのフェロセン誘導体としては、一般式



で表わされるビリジニウム型フェロセン誘導体をあげることができる。この式中、Z、Z'、Xは前記と同じであり、R²は炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~5のカルボアルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基などを示し、またC₆H₄は炭素数1~16の直鎖または分岐アルキレン基を示す。このC₆H₄は具体的には、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、オクタメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基等のポリメチレン基(C_nH_{2n+2})をば

じめとする直鎖アルキレン基、あるいは2-メチルウンデカメチレン基、4-エチルウンデカメチレン基などの分岐アルキレン基をあげることができる。

これらのビリジニウム型フェロセン誘導体は、特願昭63-52696号明細書に記載された方法等によって製造することができる。

本発明の方法で用いるミセル化剤としては、上述した(1)、(2)あるいは(3)のフェロセン誘導体が好適に用いられる。

本発明の方法では、まず水性媒体中に上記のフェロセン誘導体よりなるミセル化剤、支持塩ならびに金属フタロシアニン化合物錯体を入れて、超音波、ホモジナイザーあるいは攪拌機等により充分に分散させてミセルを形成せしめ、その後必要に応じて過剰の該金属フタロシアニン化合物錯体を除去し、得られたミセル溶液を静置したままあるいは若干の攪拌を加えながら上述の電極を用いて電解処理する。また、電解処理中に金属フタロシアニン化合物錯体をミセル溶液に補充添加して

- 11 -

もよく、あるいは陽極近傍のミセル溶液を系外へ抜き出し、抜き出したミセル溶液に金属フタロシアニン化合物錯体を加えて充分に混合攪拌し、しかる後にこの液を陰極近傍へ戻す循環回路を併設してもよい。この際のミセル化剤の濃度は、限界ミセル濃度以上、具体的には約0.1mM以上であればよい。また電解条件は、各種状況に応じて適宜選定すればよいが、通常は液温0~70℃、好ましくは20~30℃、電圧0.03~1.00V、好ましくは0.1~0.5Vとし、電流密度10mA/cm²以下、好ましくは1~300μA/cm²とする。

この電解処理を行うと、ミセル電解法の原理にしたがった反応が進行する。これをフェロセン誘導体中のFe⁰イオンの挙動に着目すると、陽極ではフェロセンのFe⁰がFe²⁺となって、ミセルが崩壊し、金属フタロシアニン化合物錯体の粒子(300~2000人程度)が陽極上に析出する。一方、陰極では陽極で酸化されたFe²⁺がFe⁰に還元されてもとのミセルに戻るの、繰返し同じ溶液で電解操作を行うことができる。

- 13 -

- 12 -

このような電解処理により、陽極上には所望する金属フタロシアニン化合物錯体の300~2000人程度の粒子による薄膜が形成される。

上記本発明の方法で用いる支持塩(支持電解質)は、水性媒体の電気伝導度を調節するために必要に応じて加えるものである。この支持塩の添加量は、可溶化している金属フタロシアニン化合物錯体の析出を妨げない範囲であればよく、通常は上記ミセル化剤の10~300倍程度の濃度、好ましくは50~200倍程度の濃度を目安とする。この支持塩を加えずに電解を行うこともできるが、この場合支持塩を含まない濃度の高い溶液が得られる。また、支持塩を用いる場合、その支持塩の種類は、ミセルの形成や電極への前記金属フタロシアニン化合物錯体の析出を妨げることなく、水性媒体の電気伝導度を調節しうるものであれば特に制限はない。

具体的には、一般に広く支持塩として用いられている硫酸塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、アルミニウムなどの塩)、酢酸塩

- 588 -

- 14 -

(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウムなどの塩)、ハロゲン化物塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの塩)、水溶性酸化物塩(リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの塩)が好適である。

また、本発明の方法で用いる電極は、フェロセンの酸化電位(+0.15 V 対飽和甘コウ電極)より貴な金属もしくは導電体であればよい。具体的にはITO(酸化インジウムと酸化スズとの混合酸化物)、白金、金、銀、グラシーカーボン、導電性金属酸化物、有機ポリマー導電体などがあげられる。

本発明の方法において、薄膜の製造原料である金属フタロシアニン化合物錯体としては、フタロシアニンのマグネシウム錯体、フタロシアニンのアルミニウム錯体、フタロシアニンのバナジウム

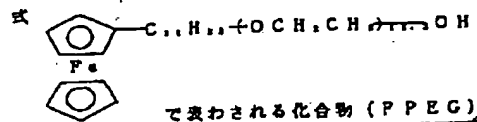
錯体をはじめ、フタロシアニン基に各種の置換基の導入されたフタロシアニン錯体のマグネシウム、アルミニウム、バナジウム錯体など様々なものがあるが、例えばPcをフタロシアニン基として表示すると $Pc-A \& C \& E$ 、 $Pc-VO$ (VOはバナジル基)、 $Pc-Mg$ 、 $Mg-PcX_n$ (Xは塩基原子、臭素原子、ノナール基、1-ブチル基、カルボキシル基を示し、nは1~16の整数である。)、 $A \& C \& E-PcX_n$ 、 $VO-PcX_n$ (Xおよびnは前記と同じ。)などをあげることが出来る。

(実施例)

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1

100 mlの水に非イオン系ミセル化剤として



- 15 -

を0.099 gを溶かして濃度1 mMとし、さらに支持塩としてLiBrを0.52 g溶かして濃度0.1 mMとした。

次いで、この溶液に過剰量(1.0 g)のマグネシウムフタロシアニン($Pc-Mg$)を加え、10分間超音波処理した。その後、一昼夜攪拌し、さらにこの操作を繰り返した後、2000 rpmで1時間遠心分離してミセル溶液を調製した。この上澄液の可視吸収スペクトルを第1図(実線)に示す。このことから $Pc-Mg$ がミセル溶液に可溶化することが確認された。なお、上記 $Pc-Mg$ のエタノール溶液の可視吸収スペクトルを併せて第1図(破線)に示す。

続いて、上記ミセル溶液($Pc-Mg$ の飽和可溶化水溶液)を、ITOガラス透明電極上で参照電極(SCE)に対して+0.5 V印加し、2時間電解処理を行った。

上記操作によりITOガラス透明電極上に生成した薄膜の可視吸収スペクトルを第2図(実線)

- 15 -

に示す。また、上澄液の可視吸収スペクトルを第2図(破線)(これは、第1図の実線と同じもの)に示す。

さらに、得られた薄膜の表面構造の走査型電子顕微鏡(SEM)写真(日本電子株式会社、JSM-T220使用)を第3図に示す。

実施例 2

100 mlの水に、非イオン系ミセル化剤として上記実施例1と同じPPEGを0.198 g溶かして、濃度2 mMとし、さらに支持塩としてLiBrを0.52 g溶かして濃度0.1 mMとした。

次いで、この溶液に過剰量(1.0 g)の塩基含有アルミニウムフタロシアニン($Pc-A \& C \& E$)を加え、10分間超音波処理した。その後、一昼夜攪拌し、さらにこの操作を繰り返した後、2000 rpmで1時間遠心分離してミセル溶液を調製した。

続いて、上記ミセル溶液($Pc-A \& C \& E$ の飽和可溶化水溶液)を、ITOガラス透明電極上で参照電極(SCE)に対して+0.5 V印加し、2

時間電解処理を行った。

上記操作によりITOガラス透明電極上に生成した薄膜の可視吸収スペクトルを第4図(実線)に示す。また、上記ミセル溶液の上澄液の可視吸収スペクトルを第4図(破線)に示す。

(発明の効果)

以上の如く本発明の方法によれば、金属フタロシアニン化合物結体の薄膜を容易に形成することができると同時に、形成される薄膜は、波長800nm程度の近赤外領域に吸収極大を有するものである。

このように、本発明の方法によれば、有機溶媒に浸漬あるいは接触させることなしに、マグネシウム、アルミニウム、バナジウムの金属のフタロシアニン化合物結体の薄膜を作製することが可能である。

また、この金属フタロシアニン化合物結体の薄膜は、近赤外領域に吸収極大を有するため、半導体レーザーを用いた記憶媒体をはじめとして、光変換素子、感光材料、カラーフィルター等として

て有効な利用が期待される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた上澄液の可視吸収スペクトル(実線)及びPc-Mgのエタノール溶液の可視吸収スペクトル(破線)である。第2図は実施例1で形成された薄膜の可視吸収スペクトル(実線)及び上澄液の可視吸収スペクトル(破線)である。第3図は実施例1で得られた薄膜の表面構造を示すSEM写真(倍率10000倍)である。第4図は実施例2で形成された薄膜の可視吸収スペクトル(実線)及び上澄液の可視吸収スペクトル(破線)である。

特許出願人 出光興産株式会社

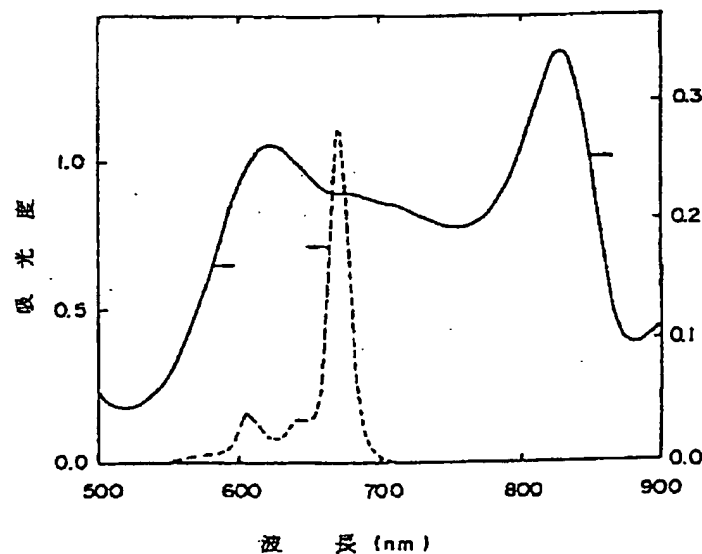
代理人 弁理士 大 谷



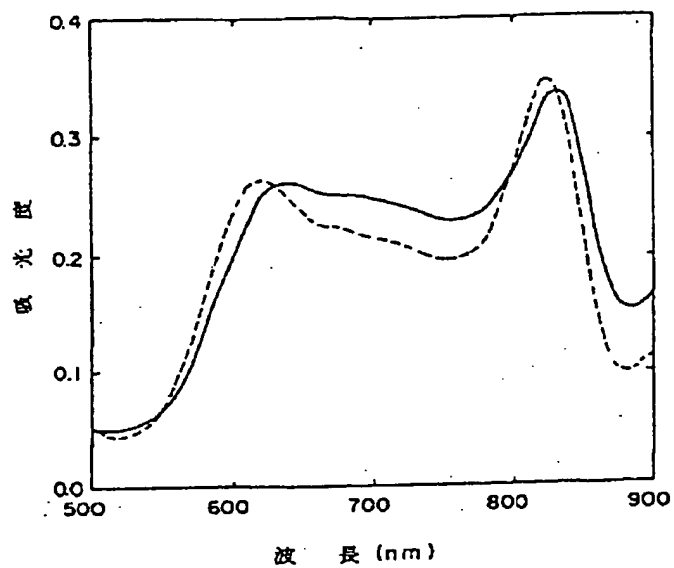
- 19 -

- 20 -

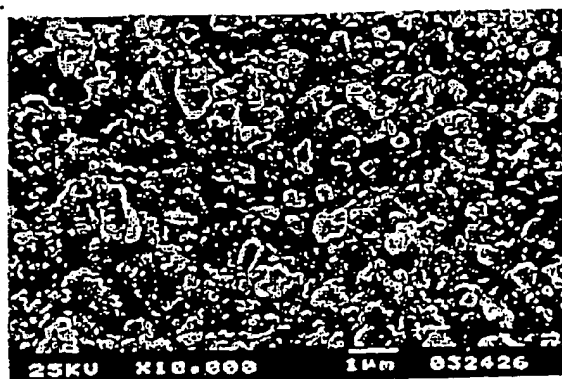
第 1 図



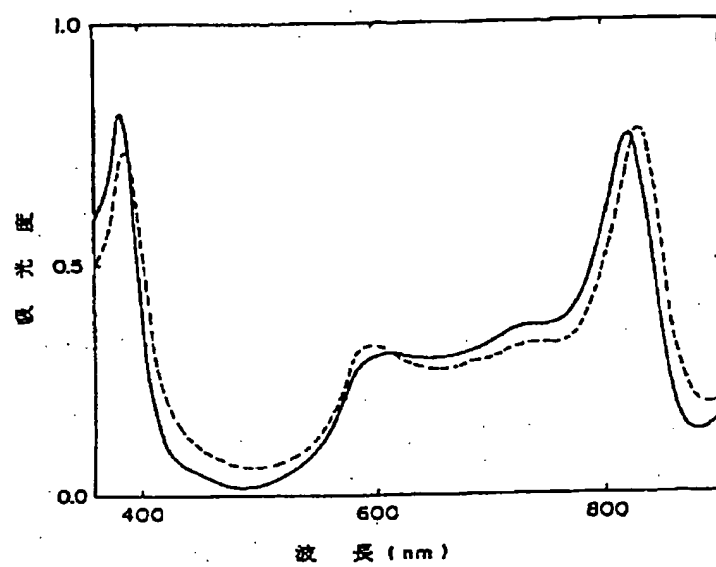
第 2 図



第 3 図



第 4 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-103190**

(43)Date of publication of application : **16.04.1990**

(51)Int.Cl.

B42D 15/02

C25D 9/02

G06K 19/06

G11B 7/26

(21)Application number : **63-257819**

(71)Applicant : **SEIKO EPSON CORP**

(22)Date of filing : **13.10.1988**

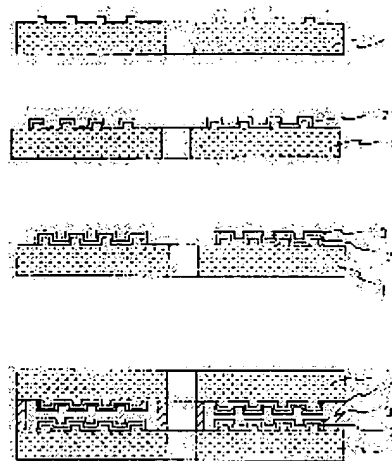
(72)Inventor : **NOSE YASUTO**
MATSUSHIMA FUMIAKI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form a membrane composed of an org. dye on an optical disk substrate by immersing the optical disk substrate having conductivity imparted thereto in a micelle electrolyte held to a colloidal state wherein fine particles of the org. dye are surrounded by a surfactant to perform micelle electrolysis.

CONSTITUTION: An optical disk substrate 1 is a PC plate prepared by injection molding. An ITO (indium.tin oxide) film 2 is formed to the group surface of said substrate 1 by a sputtering method in order to impart conductivity to the substrate. Next, this substrate is immersed in a micelle electrolyte solution brought to a colloidal state by surrounding fine particles of indolenin type cyanine dye by a surfactant and voltage is applied between the substrate and a stainless steel plate being a cathode and an org. dye film 3 is formed to the surface of the optical disk substrate by micelle electysis. Two optical disks thus prepared are laminated through a spacer 4 to obtain a double-sided optical disc (d). As mentioned above, a membrane of hardly soluble org. dye type recording material can be easily formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-103190

⑬ Int. Cl.⁷ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)4月16日
 B 42 D 15/02 5 1 1 6548-2C
 C 25 D 9/02 7179-4K
 G 06 K 19/06 8120-5D
 G 11 B 7/26 6711-5B G 06 K 19/00 C
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭63-257819

⑰ 出 願 昭63(1988)10月13日

⑱ 発 明 者 野 瀬 保 人 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式
 会社内
 ⑲ 発 明 者 松 島 文 明 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式
 会社内
 ⑳ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 会社
 ㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 喜三郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

光記録材料として、有機化合物薄膜を用いる光記録媒体において、有機化合物の微粒子を界面活性剤で取り囲み、コロイド状態にしたミセル電解液中に、光ディスク基板を浸漬し、通電用電極との間に電位をかけミセル電解を行って光ディスク基板上に有機化合物を析出させ、光記録用薄膜として形成した事を特徴とする光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、光記録材料として、有機化合物薄膜を用いる光記録媒体の薄膜の形成方法に関するものである。

【発明の概要】

本発明は、有機化合物薄膜を用いた光記録媒体において、その薄膜の形成方法をミセル電解で行う事によりプロセスを簡略にし、低コストで品質の安定した光記録媒体を製造するものである。

【従来の技術】

磁気メモリよりも大容量の情報を記録再生できる光メモリ（光記録媒体）は、次世代のメモリとして近年活発に開発商品化がすすめられている。

光記録再生の方法としては、磁性薄膜のカー効果を利用する光磁気方式や、光ビームに対する反射率の変化を利用する方法がある。

後者の光反射率変化を利用する方式では光記録材料として有機色素薄膜を使った物が有望で、すでに商品化されている物もある。

酸化しやすい金属磁性薄膜を使う光磁気ディスク媒体と異なり長期的に安定であると同時に、その製造方法も光磁気ディスクが、真空中でのスパッタリング法に対して大気中でのスピンコート法で製造可能である等の特徴を有する。

以上の様な利点を有する、光メモリー用有機色素薄膜としては、インドレニン系シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素等が有望視され、一部実用化されている。

有機色素薄膜を、光ディスク基板上に形成する方法としては、真空蒸着法と有機溶剤に溶解して塗布する方法が従来から行われている。

後者の、有機溶剤に溶解して塗布する方法は、生産性に優れているが難溶性の色素が多く材料的に限定されてしまう、また有機溶剤を使用するため基板の材料として一般的に広く使われているポリカーボネート(PC)射出成形基板が使えないため、生産性の悪い蒸着法で行わざるを得ない色素材料も多かった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、以上の様な従来法の問題であった光ディスク基板上への有機色素薄膜形成を容易に実現出来る様にし、安価で高性能な光ディスクを提供する事を目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

り製造された厚み1.2mmのPC基板である。

この基板のグループ表面に導電性を付与するためITO(インジウム・スズ酸化物)膜(2)をスパッタリング法により600Åの厚みに形成する(内、外周はマスキングして、ITOが形成されない様にした)。

次に、この基板をインドレニン系シアニン色素の微粒子を界面活性剤で取り囲んでコロイド状態にしたミセル電解溶液中に浸漬し、陰極としてステンレス板との間に電圧をかけ、光ディスク基板表面でのミセル電解により1.500Å程度の厚みの有機色素膜(3)が形成される。

この様にして作られた光ディスク2枚を、スペーサー(4)をかいて張り合わせる事により両面光ディスク(d)として完成した物となる。

ミセル電解溶液は、界面活性剤としてフェロセニルPEG(同人化学製)を用いた。液組成、電解条件は以下の様に行った。

(液組成)

・フェロセニルPEG ; 2mM

本発明では、光記録材料としての有機化合物(有機色素顔料等)の微粒子を、界面活性剤で取り囲んでコロイド状態のミセル電解液とした後、このミセル電解液に、表面、あるいは基板全体に導電性を付与した光ディスク基板を浸漬し、光ディスク基板表面と通電用の電板との間に電圧をかけ、光ディスク基板表面上でミセル電解を行う事により、界面活性剤に取り囲まれている有機色素顔料等を基板表面上に析出、薄膜化することを特徴とする。

〔作用〕

本発明によれば、有機色素薄膜の光ディスク基板上への形成をミセル電解液中での電解により容易に行う事が出来、装置的にも簡略な設備で済み、生産性も高いため安価で高性能の光ディスクを大量に生産する事が可能になった。

〔実施例〕

第1図(a)~(d)は、本発明の光記録媒体の実施例の手順と膜構成を説明するための断面図である。光ディスク基板(1)は、射出成形によ

・LiBr(支持電解質) ; 0.2M

・インドレニン系シアニン色素 ; 7mM

(電解条件)

・電解電位 ; 0.9V

・電解時間 ; 5mins

・電解温度 ; 25℃

・攪拌 ; 攪拌棒

〔発明の効果〕

本発明は、以上述べたように光ディスク基板上への有機化合物薄膜の形成を、ミセル電解法で行う事により、難溶性の有機色素系光記録材料の薄膜形成を容易に行う事ができるようになった。

実施例においては、PC基板にITO膜を形成して、基板表面に導電性を付与する方法について述べたが、これ以外の導電性物質のコーティング、導電性プラスチック基板等、基板の表面あるいは全体に導電性を付与するものは、すべて本発明に含まれるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)~(d)は、本発明の光記録媒体

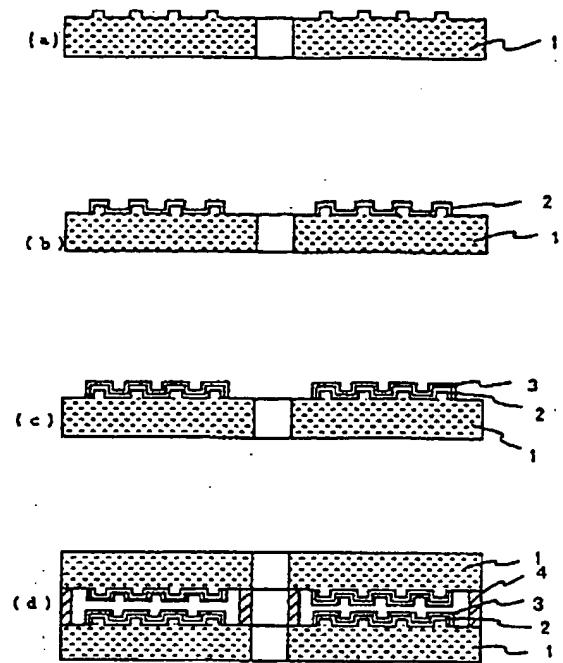
特開平2-103190(3)

の実施例の手順と膜構成を示す断面図である。

- 1・・・光ディスク基板
- 2・・・ITO膜
- 3・・・有機色素系光記録膜
- 4・・・スペーサー

以上

出願人セイコーエプソン株式会社
代理人弁護士鈴木喜三郎(他1名)



第1図

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-224792

(43)Date of publication of application : 03.10.1991

(51)Int. Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 02-048435

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 28.02.1990

(72)Inventor : NANBA NORIYOSHI
SHINKAI MASAHIRO
INOUE TETSUJI
KITAGAWA SUMIKO
TEZUKA SHINICHI
AOI TOSHIKI
TAKAYAMA MASARU

(30)Priority

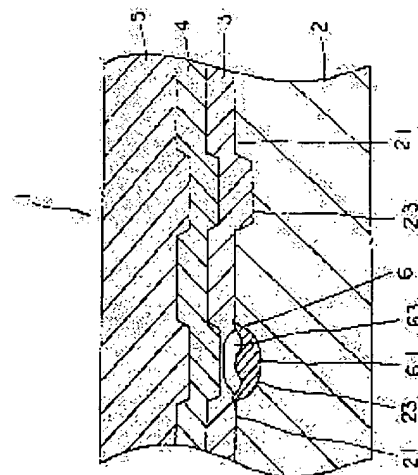
Priority number : 64 51556	Priority date : 03.03.1989	Priority country : JP
64 65380	17.03.1989	JP
64 93363	13.04.1989	JP
01209127	11.08.1989	JP
01209128	11.08.1989	JP
01227089	01.09.1989	JP
01324245	14.12.1989	JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a pit shape and to perform good recording and reproduction by forming a layer containing the decomposed substance of the material quality of a recording layer and not substantially containing the material quality of a substrate to the interface part of the substrate and recording layer of a pit part.

CONSTITUTION: When recording is applied to an optical recording medium 1 or a postscript is added thereto, for example, the recording medium 1 is irradiated with recording light of 780nm in a pulse like state through a substrate 2. By this method, a recording layer 3 absorbs light to generate heat and the substrate 2 is also heated simultaneously. In this case, the decomposed substance layer 61 containing the molten or decomposed substance of the recording layer 3 remains in a shape so as to cover the bottom part and boundary of a usual group 23. In usual, a gap 63 is formed to the interface with a reflecting layer on the decomposed substance layer 61 and the decomposed substance layer 61 and the gap 63 are formed to a pit part 6. By this method, a layer not substantially containing the material quality of the substrate is formed to the interface part of the substrate 2 and recording layer 3 of the pit part 6. As a result, a pit shape becomes well and an S/N ratio is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-224792

⑪ Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月3日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A

7215-5D
8910-2H

B 41 M 5/26

Y※

審査請求 未請求 請求項の数 17 (全26頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑮ 特 願 平2-48435

⑯ 出 願 平2(1990)2月28日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)3月3日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-51556

⑳ 発 明 者 南 波 憲 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉑ 発 明 者 新 海 正 博 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉒ 発 明 者 井 上 鉄 司 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉓ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に密着して反射層を積層して構成され、

記録光を前記記録層に照射してビット部を形成し、再生光により再生を行う光記録媒体であって、

前記ビット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在していることを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記ビット部には、空隙が形成されている請求項1に記載の光記録媒体。

(3) 記録光および再生光の波長における前記記録層の消光係数 k が0.03~0.25である請求項1または2に記載の光記録媒体。

(4) 記録光および再生光の波長における前記記録層の屈折率 n が1.8~4.0である請求項3に記載の光記録媒体。

(5) 記録光および再生光の波長が600~900nmである請求項1ないし4のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 前記記録層の厚さが500~2000Åである請求項1ないし5のいずれかに記載の光記録媒体。

(7) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である請求項1ないし6のいずれかに記載の光記録媒体。

(8) 前記記録層が塗布膜である請求項1ないし7のいずれかに記載の光記録媒体。

(9) 前記記録層が蒸着膜である請求項1ないし7のいずれかに記載の光記録媒体。

(10) 前記記録層が2種以上の色素を含有する請求項1ないし9のいずれかに記載の光記録媒体。

媒体。

(11) 前記反射層上に保護膜を積層した請求項1ないし10のいずれかに記載の光記録媒体。

(12) 前記保護膜が、放射線硬化型化合物を放射線硬化したものである請求項1ないし11のいずれかに記載の光記録媒体。

(13) 前記保護膜の25℃におけるガラス転移点 T_g が $H \sim 8H$ である請求項12に記載の光記録媒体。

(14) 前記保護膜の厚さが 0.1μ 以上である請求項12または13に記載の光記録媒体。

(15) 前記基板の25℃における線膨張率が $5 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} (\text{cm/K})^{-1}$ 以下である請求項1ないし14のいずれかに記載の光記録媒体。

(16) 前記記録層と前記反射層との間に、接着層を有する請求項1ないし15のいずれかに記載の光記録媒体。

Data Storage Topical Meeting, 20 1989等)。

このものは、透明樹脂基板上に、色素層、Au反射層および保護膜をこの順に設層して形成される。すなわち、反射層を色素層に密着して設けるものである。

そして、この提案は、CD用途であり、CD用途では、光記録ディスクの色素層に記録レーザー光を照射すると、色素層が光を吸収し融解ないし分解するとともに基板も軟化して、色素材料と、基板材料とが界面で混じり合い、光の位相差により反射率が下がるビット部が基板と色素層との界面に形成されるとされている。

従来は、色素層にビットを形成するために色素層上に空気層を設けていたが、この提案では、反射層を色素層に密着して設ける密着型であるので、CD規格のディスク全厚 1.2mm の構成が可能となっている。

(17) 前記反射層上または前記反射層と前記記録層との間に、ジッター防止膜を有する請求項1ないし16のいずれかに記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光記録媒体、特にコンパクトディスク対応のライト・ワンス型の光記録ディスクに関する。

<従来の技術>

コンパクトディスク(以下、CDと略称する)規格に対応して追記ないし記録を行うことのできる光記録ディスクが提案されている(日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No. 465、P107、社団法人近畿化学協会機能性色素部会、1989年3月3日、大阪科学技術センター、SPIE vol 1078 Optical

<発明が解決しようとする課題>

本発明者らは、このような光記録ディスクについて種々試験を行った。

その結果、このような反射層と色素を含有する記録層とを密着して設ける場合には、基板と記録層との界面に形成されるビット部が色素等の記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を含有しない場合は、ビット形状が良好で、記録・再生の際のノイズが小さく、十分なS/N比が得られること等を見出した。

本発明の目的は、ビット形状が良好で、良好な記録と再生を行うことができる密着型の光記録媒体を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

このような目的は下記(1)～(17)の本発明によって達成される。

(1) 基板上に色素を含有する記録層を有し、この記録層上に密着して反射層を積層して構成され、

記録光を前記記録層に照射してビット部を形成し、再生光により再生を行う光記録媒体であって、

前記ビット部の前記基板と前記記録層の界面部には、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を実質的に含有しない層が存在していることを特徴とする光記録媒体、

(2) 前記ビット部には、空隙が形成されている上記(1)に記載の光記録媒体、

(3) 記録光および再生光の波長における前記記録層の消衰係数 k が0.03~0.25である上記(1)または(2)に記載の光記録媒体、

(4) 記録光および再生光の波長における前記記録層の屈折率 n が1.8~4.0である上記(3)に記載の光記録媒体、

(5) 記録光および再生光の波長が600~900nmである上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の光記録媒体、

し(11)のいずれかに記載の光記録媒体、

(13) 前記保護膜の25℃における熱膨張率が $H \sim 8H$ である上記(12)に記載の光記録媒体、

(14) 前記保護膜の厚さが0.1 μ m以上である上記(12)または(13)に記載の光記録媒体、

(15) 前記基板の25℃における数値透過率が $5 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$ 以下である上記(1)ないし(14)のいずれかに記載の光記録媒体、

(16) 前記記録層と前記反射層との間に、緩衝層を有する上記(1)ないし(15)のいずれかに記載の光記録媒体、

(17) 前記反射層上または前記反射層と前記記録層との間に、シッター防止膜を有する請求項1ないし16のいずれかに記載の光記録媒体、

(6) 前記記録層の厚さが500~2000Åである上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の光記録媒体、

(7) 基板側から再生光を照射したとき、記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の60%以下である上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の光記録媒体、

(8) 前記記録層が塗布膜である上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の光記録媒体、

(9) 前記記録層が蒸着膜である上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の光記録媒体、

(10) 前記記録層が2種以上の色素を含有する上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の光記録媒体、

(11) 前記反射層上に保護膜を積層した上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の光記録媒体、

(12) 前記保護膜が、放射線硬化型化合物を放射線硬化したものである上記(1)ない

<作用>

本発明の光記録媒体は、ビット部が、記録層材質の分解物を含有し、かつ基板材質を含有しない材質で形成されるので、ビット形状が良く、しかも記録・再生時に高いS/N比が得られ、良好な記録・再生を行うことができる。

また、ビット部での大きな反射率低下を示すため、CDプレーヤによる再生を行うことのできる良好な光記録が可能となる。

<具体的構成>

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

第1図には、本発明の光記録媒体1の1例が示される。

この光記録媒体1は、基板2上に、色素を含有する記録層3を有し、記録層3に密着して、反射層4、保護膜5を形成した密着型のものである。

基板2は、記録光および再生光(600~

900nm程度、特に700~800nm程度の半導体レーザー光、特に780nm)に対し、実質的に透明(好ましくは透過率80%以上)な樹脂あるいはガラスから形成される。これにより、基板裏面側からの記録および再生が可能となる。

基板2は、通常のサイズのディスク状であって、CDとして用いる場合、厚さは1.2mm程度、直径は80ないし120mm程度とする。

この場合、基板材質としては、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX等の熱可塑性樹脂が好適である。

これらのうち、25℃における酸素透過量が $5 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$ 以下のものは、耐光性がきわめて高いものとなり好適である。

このような場合、25℃における酸素透過量が $4 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$ 以下となると、より一層好ましい結果を得る。なお、

このような場合には、必要に応じ各種強化法によって強化されたガラスを用いればよい。

あるいは、下記のような樹脂を用いればよい。なお、下記においては、代表的な重合度ないし組成での25℃での酸素透過係数Pが併記される。従って、これを通常の厚さ0.12cmで除した値が基体の酸素透過量Qとなる。

1) アモルファスポリオレフィン

環状オレフィン成分と必要に応じエチレン性二重結合成分との通常ランダム共重合体である環状オレフィン系重合体(特開第63-273655号、同63-114643号、同63-218727号、同63-243108号、同64-31844号等)

$$P = 0.05 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

程度

2) 高密度ポリエチレン

$$P = 0.4 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

程度

25℃における酸素透過量は、ほぼ0から、上記の値まで種々の値に設定することができる。

酸素透過量は、JIS Z 1707に準じて測定すればよい。

より具体的には、酸素透過量 $Q \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$ および酸素透過係数 $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$ 以下は以下により測定される。

$$P = (273/T) \cdot (V/A) \cdot l \cdot (1/p) \cdot (1/760) \cdot (dh/dt)$$

$$Q = (273/T) \cdot (V/A) \cdot (l/p) \cdot (1/760) \cdot (dh/dt)$$

ここに、 $T = 298 \text{K}$

V: 低圧側の容積 (cm^3)

A: 試料透過面積 (cm^2)

l: 基板厚さ (cm、一般に0.12cm)

p: 酸素圧力 (cmHg)

dh/dt: 透過曲線の直線部分の勾配 ($\text{cmHg} \cdot \text{s}^{-1}$)

基板の酸素透過量Qを上記のように設定するには、種々の方法が可能である。

その第1は、基板材質を酸素遮断性のものとする方法である。

3) ポリビニルアルコール系

例えばポリビニルアルコール

$$P = 0.009 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

程度

エチレン-ビニルアルコール共重合体

$$P = (10^{-1} - 10^{-4}) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1} \text{程度など}$$

4) ポリ塩化ビニル

$$P = 0.05 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

程度

5) ポリ塩化ビニリデン

$$P = 0.005 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

程度

6) ポリアミド

例えばナイロン6

$$P = 0.04 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

程度など

7) ポリエステル

例えばポリエチレンテレフタレート

$$P = 0.04 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

程度など

8) エポキシ樹脂等

なお、通常用いられる樹脂基板材質の散光透過係数 P は下記のような値である。

アクリル樹脂

$$P = 1.2 \times 10^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1} \text{ 程度}$$

ポリカーボネート

$$P = (1.5 \sim 3) \times 10^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$$

従って、これらでは、1、2mm厚にて、 Q は $10 \times 10^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$ をこえ、耐光性が悪化する。

次に、第2の態様では、基板材質として、アクリル樹脂や、ポリカーボネート等の散光透過性のもを用いる。

そして、外表面、内表面の少なくとも一方と、必要に応じ、内・外周面に散光遮断性の被膜を形成する。

散光遮断性膜材質としては、前記の低散光透過係数樹脂材質の塗膜やスパッタ膜、プラズマ重合膜等が挙げられる。

構成されることが好ましい。すなわち、本発明の光記録媒体は、グループ記録の光記録媒体として用いられることが好ましい。グループ記録とすることにより、記録層の有効厚さを大きくすることができる。

また、基板2上に図示しない樹脂層を例えば、2P法により設層して、樹脂層にトラッキング用の溝やアドレス信号用の凹凸を設けてもよい。

樹脂層を構成する樹脂材質に特に制限はなく、いわゆる2P法に用いられる公知の樹脂から適宜に選択すればよいが、通常、放射線硬化型化合物が用いられる。

記録層3は、1種あるいは2種以上の色素を相溶して形成される。

記録層3の記録光および再生光波長における消光係数(複素屈折率の実部) k は、0.03~0.25であることが好ましい。

k が0.03未満となると記録層の吸収率が低下し、通常の記録パワーで記録を行うことが

また、各種ガラス、透明無機材質等の気相成膜膜も好適である。

これら散光遮断性膜は前記の Q が得られるような膜厚に設層される。

基板2の記録層3形成面には、トラッキング用のグループが形成されることが好ましい。

グループは、スパイラル状の連続型グループであることが好ましく、深さは250~1800 μm 、幅は0.3~1.1 μm 、特に0.4~0.6 μm 、ラウンド(限り合うグループ同士の間部分)幅は0.5~1.3 μm 、特に1.0~1.2 μm であることが好ましい。

グループをこのような構成とすることにより、グループ部の反射レベルを下げることなく良好なトラッキング信号を得ることができる。

なお、グループには、アドレス信号用の凹凸を設けることもできる。

本発明では、基板がグループを有する場合、記録光はグループ内の記録層に照射されるよう

困難である。

また、 k が0.25をこえると、反射率が60%を下回ってしまい、CD規格による再生を行うことが困難である。

この場合、 k が0.04~0.20、特に0.05~0.15であると、きわめて好ましい結果をうる。

また、屈折率(複素屈折率の実部) n は、1.8~4.0、より好ましくは、2.2~3.3であることが好ましい。

$n < 1.8$ では反射率が低下し、CD規格による再生が困難となる傾向にある。また、 $n > 4.0$ とするためには、原料色素の入手が難しい。

用いる光吸収性の色素としては、吸収極大が600~900nm、好ましくは600~800nm、より好ましくは650~750nmであれば、他に特に制限はないが、シアニン系、フクロシアニン系、ナフクロシアニン系、アントラキノン系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ピ

リリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、金属錯体色素系等の1種ないし2種以上が好ましい。

シアニン色素としては、インドレニン類、特にベンゾインドレニン類を有するシアニン色素であることが好ましい。

また、光吸収色素にクエンチャーを混合してもよい。さらに、色素カチオンとクエンチャーアニオンとのイオン結合体を光吸収色素として用いてもよい。

クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオール- α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。

また、色素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンゲードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適である。

結合体を構成する色素としては、インドレ

60-203488号、同60-201988号、同60-234886号、同60-234892号、同61-16894号、同61-11292号、同61-11294号、同61-16891号、同61-8384号、同61-14988号、同61-163243号、同61-210539号、特願昭60-54013号、特願昭62-30088号、同62-32132号、同62-31792号、CMC出版刊「顔料性色素の化学」P74~76等に記載されている。

なお、クエンチャーは、光吸収色素と別個に添加しても、結合体の形で添加してもよいが、光吸収色素の総計の1モルに対し1モル以下、特に0.05~0.5モル程度添加することが好ましい。

これにより耐光性はより一層改善される。

本発明では、上記のような光吸収性の色素、色素-クエンチャー混合物、色素-クエンチャー結合体から上記範囲のnおよびkを有す

ニン環を有するシアニン色素が、またクエンチャーとしてはビスフェニルジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

好ましい色素、クエンチャー、結合体の詳細については特願昭59-24692号、同59-55794号、同59-55795号、同59-81194号、同59-83695号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-47069号、同60-20991号、同60-71294号、同60-54882号、同60-71295号、同60-71296号、同60-73891号、同60-73892号、同60-73893号、同60-83892号、同60-85449号、同60-92893号、同60-159087号、同60-162691号、同

るものを選択するか、あるいは新たに分子設計を行ない合成することもできる。

なお、色素の記録光および再生光に対するkは、その骨格や置換基により0~2程度まで種々変化しているため、例えばkが0.03~0.25の色素を選定するに際しては、その骨格や置換基に制限がある。このため、溶媒や置換基に制限が生じたり、基板材質によっては施工できないこともある。あるいは気相成膜できないこともある。また、新たに分子設計を行なう場合、設計および合成に大きな労力を必要とする。

一方、本発明者らの実験によれば、2種以上の色素を含有する混合色素層のkは、用いる各色素単独から構成される色素層のkに応じ、その混合比にほぼ対応する値になることが判明した。従って、本発明では、記録層3は2種以上の色素を相溶して形成されてもよい。

この際、ほとんどの色素の混合系で混合比にほぼ比例したkがえられるものである。すな

わち、 i 種の色素の混合分率および k をそれぞれ C_i および k_i としたとき、 k は、ほぼ $\sum C_i k_i$ となる。従って、 k の異なる色素同士を混合比を制御して混合することにより、 $k = 0.03 \sim 0.25$ の色素層を得ることができる。このため、さわめて広い範囲の色素群の中から用いる色素を選択することができる。

このことは、波長依存性の改善にも適用できる。半導体レーザーの波長は通常 $\pm 10 \text{ nm}$ の範囲にあり、市販の CD プレーヤにおいては、 770 から 790 nm の範囲で反射率を 70% 以上に確保する必要がある。一般に色素の k 値は大きな波長依存性をもつものが多く、 780 nm では適切な値であっても、 770 あるいは 790 nm では大きくはずれてしまう場合が多い。このような場合には、第二の色素を混合することによって、 $780 \pm 10 \text{ nm}$ の範囲で常に適切な n および k 値が得られるように設定することができる。

外では反射率が低下して、CD 規格の再生を行うことが難しくなる。

記録層 3 の設層方法に特に制限はないが、本発明では、色素選択や、媒体設計や、製造上の自由度や容易さがより拡大する点で、塗布によって設層することが好ましい。

記録層 3 の塗設には、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系、アルコール系等の各種溶媒を用いることができ、溶媒選択の自由度も大きい。塗布には、スピンコート等を用いればよい。

記録層 3 は、色素の蒸着膜によって形成されてもよい。

この場合の色素は、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノ系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、金属錯体色素系等の昇降性の色素を用いるのがよく、特に、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系の色素を用いることが好まし

この結果、塗布溶媒等の制約など成膜法に制限はなくなり、また、合成が容易で安価な色素の使用や、特性の良好な色素の使用や、難溶性の色素の使用をも可能とすることができる。

記録層 3 を混合色素層とする場合、用いる色素は、 $n = 1.6 \sim 6.5$ 、 $k = 0 \sim 2$ の範囲内のものから選択すればよい。

なお、 n および k の測定に際しては、所定の透明基板上に記録層を例えば $400 \sim 800 \text{ Å}$ 程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定サンプルを作製する。次いで、基板を通しての、あるいは記録層側からの反射率を測定する。反射率は記録再生光波長を用いて鏡面反射 (5° 程度) にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三 P 168 ~ 178 に準じ、 n 、 k を算出すればよい。

このような記録層 3 の厚さは、 $500 \sim 2000 \text{ Å}$ とすることが好ましい。この範囲

い。

このような昇降性の色素を用いることによって、ビット形状が良好となり、ジャッターが減少することもある。

このような記録層 3 には、直接密着して反射層 4 が設層される。

反射層 4 としては、Au、Ag、Mg 合金、AlNi 合金、Al、Pt および Cu 等の高反射率金属を用いればよいが、これらのうちでは反射率が特に高いことから Au、Ag、Mg 合金および AlNi 合金のいずれかを用いることが好ましい。なお、Ag、Mg 合金中の Mg 含有率は $3 \sim 7 \text{ wt\%}$ 程度が好ましい。また、AlNi 合金中の Ni 含有率は $3 \sim 4 \text{ wt\%}$ 程度が好ましい。

反射層 4 の厚さは 500 Å 以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設層すればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、 1000 Å 程度以下であることが好まし

い。

これにより、媒体の未記録部の基板をとおしての反射率は、60%以上、特に70%以上がえられる。

反射層4上には、保護膜5が設けられる。

保護膜5は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、0.1~100μm程度の厚さに設けられればよい。保護膜5は、層状であってもシート状であってもよい。

保護膜5は、特に放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含有する塗膜を放射線硬化したものであることが好ましい。

そして、保護膜5の硬度が、25℃における鉛筆硬度(JIS K-5400)で、H~8H、特に2H~7Hであるように構成されることが好ましい。

このように構成することにより、ジッターが格段と減少する。

また、高温・高湿あるいは温湿度変化条件下の保存においても、保護膜と反射層との剥離が

生じない。

より具体的には、保護膜の硬度がHより軟らかいとジッターが増大し、8Hより硬くなると塗膜がもろくなり膜形成能が低下する他、反射層との接着力が低下する。

このような保護膜形成に用いる放射線硬化型化合物には、オリゴエステルアクリレートが含まれることが好ましい。

オリゴエステルアクリレートは、アクリレート基またはメタクリレート基を複数有するオリゴエステル化合物である。そして好ましいオリゴエステルアクリレートとしては、分子量1000~10000、好ましくは2000~7000であって、重合度2~10、好ましくは、3~5のものが挙げられる。また、これらのうちアクリレート基またはメタクリレート基を2~6個、好ましくは3~6個有する多官能オリゴエステルアクリレートが好ましい。

多官能オリゴエステルアクリレートとしてはアロニックスM-7100、M-5400、

M-5500、M-5700、M-6250、M-6500、M-8030、M-8060、M-8100等(東亜合成化学社製)として市販されているものを用いることができ、これらは下記式(A)、(B)で示されるものである。

(A)



(B)



A: アクリレート基またはメタクリレート基、M: 2価アルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ビスフェノールA等)残基、N: 2塩基酸(例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、コハク酸等)残基、

n: 1~10、好ましくは2~5

これらのうちでは、(A)で示されるものが好ましい。

このようなオリゴエステルアクリレートは単独で使用してもよい。

また、他の放射線硬化型化合物を併用してもよい。そのような場合、オリゴエステルアクリレートは、放射線硬化型化合物中20wt%以上存在することが好ましい。

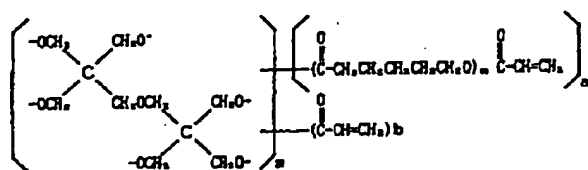
上記のオリゴエステルアクリレートには、他の放射線硬化型化合物を併用することができ、このようなものとしては、イオン化エネルギーに感応し、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、シアリルフクレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の放射線照射による架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリグマーおよびポリマー等を挙げるができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましい。

放射線硬化型モノマーとしては、分子量

2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量200~10000のものが用いられる。

これらはスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（メタクリレート）、ペンタエリスリトールアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパントリアクリレート（メタクリレート）、トリメチロールプロパンジアクリレート（メタクリレート）、ウレタンエラストマー（ニッポラン4040）のアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの、フェノールエチレンオキシド付加物のアクリレート（メタクリレー

ト）、下記一般式で示されるペンタエリスリトール縮合環にアクリル基（メタクリル基）またはエーカプロラクトン-アクリル基のついた化合物。



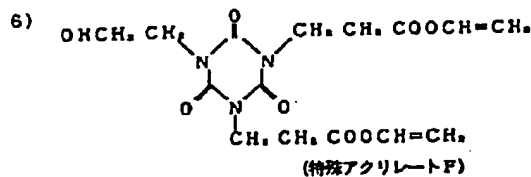
1) $(CH_2=CHCOOH)_m, -CCH_2OH$
(特殊アクリレートA)

2) $(CH_2=CHCOOH)_m, -CCH_2OH$
(特殊アクリレートB)

3) $[CH_2=CHOC(OC_2H_5)_2, -OCH_2CH_2]_n, -CCH_2CH_3$
(特殊アクリレートC)

4) $CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2, -O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$
 $CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2, -O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$
(特殊アクリレートD)

5) $CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2, -O-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C_6H_4-O-$
 $CH_2=CHCO(OC_2H_5)_2, -O-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C_6H_4-O-$
(特殊アクリレートE)



式中、 $m=1, a=2, b=4$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Aという）。

$m=1, a=3, b=3$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Bという）。

$m=1, a=6, b=0$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Cという）。

$m=2, a=6, b=0$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Dという）。

および下記一般式で示される特殊アクリレート類等が挙げられる。

- 7)
$$\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOCH}_2 - \underset{\text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2}{\overset{\text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2}{\text{C}}} \quad (n=16) \quad (\text{特殊アクリレートG})$$
- 8)
$$\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_n - \text{COCH}=\text{CH}_2 \quad (\text{特殊アクリレートH})$$
- 9)
$$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \quad (\text{特殊アクリレートI})$$
- 10)
$$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOCH}=\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_n - \text{OCOCH}=\text{CH}_2 \quad (\text{特殊アクリレートJ})$$

樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、繊維素誘導体等を挙げることができる。

その他、放射線感受性に用いることのできる樹脂としては、多官能ポリエステル樹脂、ポリエーテルエステル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂および誘導体（PVPオレフィン共重合体）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、スピロアセタール樹脂、水酸基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを重合成分として少くとも一種含むアクリル系樹脂等も有効である。

このような放射線硬化型化合物の保護膜の膜厚は0.1～30μm、より好ましくは1～10μmである。

この膜厚が0.1μm未満になると、一様な膜を形成しにくく、湿度が高い雰囲気中での防湿効果が十分でなく、記録層の耐久性が下がる。

しかも、ジッター防止効果が低下する。

また、30μmをこえると、樹脂膜の硬化の際に伴う収縮により記録媒体の反りや保護膜中の

また、放射線硬化型オリゴマーとしては、ウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの等が挙げられる。

また、上記の化合物に加えて、あるいはこれにかえて熱可塑性樹脂を放射線感受性することによって得られる放射線硬化型化合物を用いてもよい。

このような放射線硬化性樹脂の具体例としては、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアルキルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和結合等の、放射線照射による架橋あるいは重合する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有、または導入した樹脂である。

放射線硬化性樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール系

クラックが生じやすい。

このような塗膜は、通常、スピンナーコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、種々の公知の方法を組み合わせて設層すればよい。この時の塗膜の設層条件は、塗膜組成の混合物の粘度、目的とする塗膜厚さ等を考慮して適宜決定すればよい。

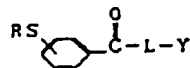
本発明において塗膜に照射する放射線としては、紫外線、電子線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。

紫外線を用いる場合には、前述したような放射線硬化型化合物の中には、通常、光重合増感剤が加えられる。

本発明に用いる光重合増感剤としては、下記一般式(I)で表わされる化合物が好ましい。このものを、多官能オリゴエステルアクリレートと用いることにより、前記の硬度が容易に得られ、膜物性も良好となる。

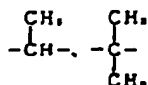
そして、接着剤層との剥離も少なくなり、耐久性、耐湿性も良好となる。

一般式(1)



上記一般式(1)において、Rは炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表わし、なかでもメチル基、エチル基等が好ましい。

Lは炭素数1～3の置換もしくは非置換のアルキレン基、例えば-CH₂-, -



等を表わし、なかでも

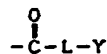


が好ましい。

Yは、複素環基、例えばモルホリノ基、2-モルホリニル基、ピペリジノ基、4-ピペリ

ジニル基、2-ピリジニル基、2-キノリル基、1-ピロリジニル基、1-ピロリル基、2-チエニル基、2-フリル基等を表わし、なかでもモルホリノ基が好ましい。

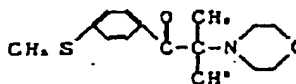
RS-は、一般式(1)中のベンゼン環の置換可能ないずれの位置でベンゼン環と結合してもよいが、



のp位であることが好ましい。

本発明において、一般式(1)で表わされる化合物のうち、最も好ましいものは以下のものである。

化合物A



この化合物Aは、IRGACURE 907 (日本チバガイギー社製)として市販されているものである。

一般式(1)で表わされる化合物は、放射線硬化の際光重合開始剤ないし光重合増感剤として作用するものである。

このような化合物の有機保護コート層における含有量は、0.1～20wt%、好ましくは1～10wt%とするのがよい。

0.1wt%未満では光重合開始剤ないし光重合増感剤としての作用が十分ではないからであり、20wt%をこえると残存する光重合開始剤ないし光重合増感剤が記録層に浸透し、記録層に悪影響を与えるからである。

また、光重合増感剤としては、必要に応じ前記の一般式(1)で表わされる化合物の他に、次のような公知のものが併用できる。

例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、α-メチルベンゾイン、α-クロルデオキシベンゾイン等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アセトラキノン、フェナントラキノン等のキノ

ン類、ベンジルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類等を挙げることができる。

そして、このような光重合増感剤と放射線硬化型化合物を含有する塗膜を紫外線によって硬化させるには、公知の種々の方法に従えばよい。

たとえば、キセノン放電管、水素放電管などの紫外線電球等を用いればよい。

また、場合によっては電子線を用いることもできる。

このような保護膜5上には、さらに層状ないしシート状の樹脂製の保護層が設けられていてもよい。

反射層4上および/または記録層3・反射層4間には、さらに他のジッター防止膜が設けられてもよい。

このようなジッター防止膜としては、プラズマ重合膜または無機質薄膜があり、反射層4上に設けるとときには、それ自体保護膜として機能

させても、その上にさらに保護膜を形成してもよい。

ジッター防止膜5は、0.05 μ m以上、特に0.1 \sim 10 μ mの厚さであることが好ましい。

膜厚が薄すぎると、ジッター防止の効果が低下し、厚すぎると、CD規格からはずれたり、コスト高となり、膜厚にみあった効果がえられない。

用いるプラズマ重合膜としては、公知のプラズマ重合膜いずれであってもよく、Cを含み、これに加え、H、O、C δ 、F等のハロゲン、Si、N等の種々の元素を含むものであってよい。

これらのうちではC、Hと必要に応じSiおよびOの1種以上とを含むものが好ましい。

この際ソースガスやプラズマ重合条件等は公知のものを用いればよい。

これらプラズマ重合膜は実質的に透明であるので、反射層の上層、下層いずれに設けても

よい。

一方、用いる無機質膜としても種々の無機化合物であってよく、酸化物、窒化物、炭化物、ケイ化物等の1種以上を含有するものであってさらに記録層3と反射層4との間には、密着して接着層を設けてもよい。

接着層は、有機シリケート化合物、有機チタネート化合物、有機アルミネート化合物もしくは有機ジルコネート化合物の加水分解縮合物またはSi、Ti、AlもしくはZrのハロゲン化合物の加水分解縮合物を含有することが好ましい。

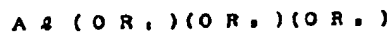
用いる有機チタネート化合物としては、公知の種々の化合物が使用可能であるが、特にアルキルチタン酸エステル、置換アルキルチタン酸エステル、アルケニルチタン酸エステルまたは置換アルケニルチタン酸エステルが好ましい。

また、有機ジルコネート化合物としては、公知の種々の化合物が使用可能であるが、特にア

ルキルジルコン酸エステル、置換アルキルジルコン酸エステル、アルケニルジルコン酸エステルまたは置換アルケニルジルコン酸エステルが好ましい。

また、有機アルミネート化合物としては、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物が好ましい。

これらのうち、特に好適に使用できるのは、下記構造式をもつものである。



ここに、Mは、TiまたはZrを表わす。

また、R $_1$ 、R $_2$ 、R $_3$ およびR $_4$ は、それぞれ、水素原子、または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアルケニル基を表わす。ただし、R $_1$ ～R $_4$ のうち、少なくとも2個以上は、水素原子ではなく、アルキル基またはアルケニル基であることが好ましい。

また、置換または非置換のアルキル基またはアルケニル基の炭素原子数は、2 \sim 18である

ことが好ましい。

なお、アルキル基またはアルケニル基を置換する基としては、カルボキシ基、アルキルカルボキシ基、ジ(ヒドロキシアルキル)アミノ基等の置換アミノ基、ヒドロキシ基、アルキルオキシカルボニル基などが好適である。

以下に、好ましい有機チタネート化合物の具体例を挙げる。

T1 テトラエチルチタネート

T2 テトラプロピルチタネート

T3 テトライソプロピルチタネート

T4 テトラ(n-ブチル)チタネート

T5 テトラ(イソブチル)チタネート

T6 テトラ(sec-ブチル)チタネート

T7 テトラ(tert-ブチル)チタネート

T8 テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート

T9 テトラステアシルチタネート

T10 ヒドロキシチタニウムステアレート

- T 11 イソプロポキシチタニウムステアレート
 T 12 ヒドロキシチタニウムオレエート
 T 13 イソプロポキシチタニウムオレエート
 T 14 ジーイープロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタネート
 T 15 ジーノーブトキシ・ビス(トリエタノールアミン)チタネート
 T 16 ジヒドロキシ・ビス(ラクチックアシッド)チタネート
 T 17 テトラオクチレンジリコールチタネート
 T 18 ジーイープロポキシ・ビス(アセト酢酸エチル)チタネート

また、好ましい有機ジルコネート化合物の具体例を挙げる。

テトラノープロピルジルコネート、テトライープロピルジルコネート、テトラノーブチルジルコネート、テトライーブチルジル

コネート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウム-2-エチルヘキソエート、ジルコニウムナフテン酸、ジアセテートジルコニウム酸など。

また、好ましい有機アルミネート化合物の具体例を挙げる。

アルミニウム-1-プロピレート、モノセーブトキシアルミニウムジイソオビレート、アルミニウム-セーブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム(エチルアセトアセテート)など。

有機シリケート化合物としては、アルキルケイ酸、特に四低級アルキル(メチル、エチル)ケイ酸が好ましい。

なお、有機チタネート化合物、有機ジルコネート化合物、有機アルミネート化合物、有機シリケート化合物は、塗布液中でオリゴマーやコロイド状凝合物を形成していてもよい。

ハロゲン化物としては、ハロゲン化ケイ素、特に、四塩化ケイ素が好ましい。

このような有機シリケート化合物、有機チタネート化合物、有機アルミネート化合物、有機ジルコネート化合物あるいはハロゲン化物を用いて接着層を形成するには、これらを、水、アルコール、ヘキサン、ベンゼン等の溶媒、あるいはこれらの混合溶媒で希釈し、これを色素層上に塗布し、放置して加水分解を行ない、結合物を得ればよい。

接着層の塗布方法に特に制限はなく、スピンコート等を用いればよい。

接着層の厚さは、10~300 μ m、特に20~100 μ mであることが好ましい。厚さがこの範囲未満であると光学的に不均一となる他、接着強度が不十分となる。また、この範囲を超えると光学特性が変化してしまい、反射率、変調度ともに大きくとることができなくなる。

このような構成の光記録媒体1に記録ないし

追記を行うには、例えば780nmの記録光を、基板2をとおしてパルス状に照射する。

これにより、記録層3が光を吸収して発熱し、同時に基板2も加熱される。この結果、基板2と記録層3との界面近傍において、色素等の記録層材質の融解や分解が生じ、記録層3と基板2との界面に圧力が加わり、グループの底盤や側壁を変形させることがある。

この場合記録層3の融解物や分解物を含有する分解物層61が、通常グループ23の底部および境界を覆うような形状に残存する。

分解物層61の材質は、実質的に基板材質を含まない材質であり、記録層材質の分解物あるいは記録層材質の分解物と、記録層材質との混合物によって構成される。

分解物層61は、記録層3の厚さの通常30~90%程度の厚さである。

そして、通常、分解物層61上には、反射層との界面に空隙63が形成され、分解物層61と、空隙63とがビット部6に形成される。

空隙63は、記録層3の厚さの通常10～70%程度の厚さである。

また、このような記録過程において、基板2は変形しない場合もあるが、通常、基板2のビット部6は、加熱時の圧力によって凹状にへこむことになる。基板2のへこみ量は、ビット部6の寸法が大きい程大きく、通常0～300Å程度の深さである。

また、空隙63上には、反射層4に密着して最少膜厚にて記録層3ないしその分解物等が残存することもある。

このように、ビット部6の基板2と記録層3との界面部には、実質的に基板材質を含有しない層が形成される。

本発明者らは、ビット部6の基板2と記録層3間に基板材質が含まれていないことを下記のように確認した。

まず、一定条件にて作製し、記録を行った1枚の光記録媒体1から、いくつかのサンプル片を用意し、各サンプルから保護膜5と、反射層

物を含有する層であると考えられる。

実際、これら洗浄後の残存物を液体クロマトグラフィ、吸収スペクトル、FTIR、MAAS等により測定した結果、弱い洗浄力の場合にはビット底には分解物の存在と、基板材質が含まれていないことが確認されている。

このように、本発明のメカニズムは、日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No. 465、P107に開示されている提案、すなわち

「記録レーザー光を照射した際、色素層が融解ないし分解するとともに基板も軟化して、色素材料と、基板材料とが界面で混じり合い、ビット部が形成される。」

というメカニズムとは異なるものである。

そして、その結果、ビット形状が良好となり、S/N比が向上するものである。

なお、記録光のパワーは5～9mW程度、基板回転速度は1.2～1.4r/s程度とする。

4とを剥離した。

次いで、基板2の表面をアルコール系の溶剤にて洗浄した。

この場合、洗浄条件は、アルコール系の溶剤中にて軽く揺らす程度の弱い洗浄と、超音波をかけながら洗浄する強い洗浄との2種類とした。

そして、洗浄後の基板2の定置型トンネル顕微鏡(STM)出力画像から基板2のグループ内の厚みを求めた。

この結果、強い洗浄力を持つ超音波洗浄を行ったサンプルの場合、基板2のビット部6は、平坦ないしへこんでいた。

これに対し、弱い洗浄力にて洗浄を行ったサンプルの基板2のビット部6は盛り上がっていた。

これらの結果から、弱い洗浄力にて洗浄を行ったサンプルの盛り上がって見える部分は、色素等の記録層材質が熱を受けて分解したものの、つまり溶解度が低下した記録層材質の分解

このようにしてビット部6を形成したのち、例えば780nmの再生光を、基板2をとおして照射すると、ビット部6により光の位相差を生じ、反射率が未飽和部分の60%以下、特に50%以下、さらには40%以下に低下する。

一方、未記録部では、60%以上、特に70%以上の高反射率を示しているので、CD規格による再生が可能となる。

再生光のパワーは、0.1～1.0mW程度とする。

<実施例>

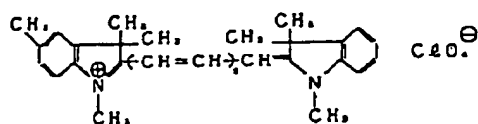
実施例1

連続グループを有する120nmφ、厚さ1.2nmのポリカーボネート樹脂基板上に色素を含有する記録層を設けた。この記録層上に、蒸着によりAuを1000Å厚に設けて反射層とし、さらに、オリゴエステルアクリレートを含む紫外線硬化型樹脂を塗布した

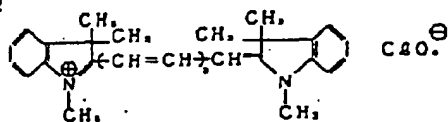
後紫外線硬化して10 μ m厚の保護膜とし、光記録ディスクサンプルを得た。

各サンプルの記録層に含有される色素を下記に示す。

A 1



A 2



記録層の設層は、基板を500rpmで回転させながらスピコート塗布により行なった。

塗布溶液としては、1.5wt%メタノール溶液を用いた。乾燥後の色素層の厚さは1300 \AA であった。

各サンプルの記録層に含有する色素およびそ

ディスクプレーヤで再生を行なった。

この結果、サンプルNo. 1ではS/N比が高く、良好な再生を行なうことができた。

次いで前記のサンプルNo. 1から2枚のサンプル片を得た。

そして、保護膜と、反射層とを剝離した後、基板の表面を、メタノールを用いてそれぞれ異なる条件にて2分間洗浄した。

この場合、メタノール中にて緩く揺らす程度の弱い洗浄を行ったものをサンプルNo. 1-1とし、超音波をかけながら強い洗浄を行ったものをサンプルNo. 1-2とする。

洗浄後、基板表面に、膜厚100 \AA のAu膜をスパッタリングにて形成し、東洋テクニカ社から販売されている走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、同サンプルの表面状態を画像化した。

サンプルNo. 1-1のSTM画像は第2図、サンプルNo. 1-2のSTM画像は第3図に示されるとおりである。

の含有量比と、記録層の屈折率(n)および消光係数(k)とを、下記表1に示す。

nおよびkは、上記色素を含有する溶液を測定用基板上に乾燥膜厚600 \AA に成膜して被検記録層とし、この被検記録層のnおよびkを測定することにより求めた。なお、この測定は、「光学」(石黒浩三著、共立全書)第168~178ページの記載に準じて行なった。また、上記色素A1およびA2を含有する記録層の測定に際しては、溶媒にメタノール、測定用基板にポリカーボネート基板を用いた。

表 1

サンプル No.	色素 (wt%)	n	k
1(本発明)	A1(90)+A2(10)	2.4	0.10

得られた各サンプルに対し、波長780nm、7mWのレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコンパクト

第2図および第3図から、強い洗浄を行ったサンプルNo. 1-1は、グループ内はビット部の膜厚が厚く、強い洗浄を行ったサンプルNo. 1-2は、グループ内の膜厚がほぼ一定であることが確認できる。

また、グループ内の膜厚をより正確に確認するため、グループに沿った断面における表面状態を示すグラフを作製した。サンプルNo. 1-1のグラフを第4図、サンプルNo. 1-2のグラフを第5図に示す。

グラフの縦軸は基板面からの基板厚さ方向の高さであり、横軸はグループ方向の距離である。また、図中、矢印aはビット部、矢印bはビット部外の位置を示す。

第4図から明らかなように弱い洗浄を行ったサンプルNo. 1-1は、記号aで示されるようにビット部が盛り上がっている。

これに対し、第5図から明らかなように強い洗浄を行ったサンプルNo. 1-2は、記号aで示されるようにビット部が少しへこんでい

表 2

サンプル No.	色素 (wt%)	n	k
1-3(比較)	A1(100)	2.4	0.02
1	A1(90)+A2(10)	2.4	0.10
1-4(比較)	A2(100)	2.3	1.35

得られた各サンプルに対し、上記と同様に、波長780nm、7mWのレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なったところ、この結果、サンプルNo. 1では上記のとおり良好な再生を行なうことができたが、その他のサンプルNo. 1-3では色素層の吸収が不十分であり、記録が不可能であった。また、No. 1-4では反射が小さく、再生が不可能であった。

る。

これらの事からサンプルNo. 1-1の盛り上がりが見える部分は、色素が熱を受けて分解したもの、つまり溶解度が低下した色素の分解物を含む分解物層と考えられる。

そして、このビット部の記録層と、基板との界面部に形成された層を超音波にて剥離した後、分析を行った結果、分解物が存在することおよび実質的に基板材質が含まれていないことが確認できた。

これらの結果から、本発明の効果が明らかである。

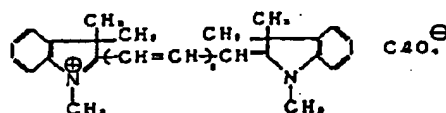
さらに、上記色素A1、A2を用い、下記表2に示されるような記録層を設層した。

実施例2

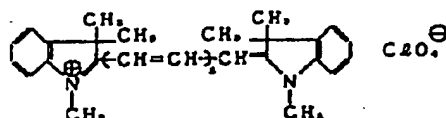
連続グループを有する120nmφ、厚さ1.2mmのアモルファスポリオレフィン樹脂基板上に、下記の色素を含む記録層を設層した。この記録層上に、蒸着によりAuを1000Å厚に設層して反射層とし、さらに、オリゴエスナルアクリレートを含む紫外硬化型樹脂を塗布した後紫外線硬化して10μm厚の保護膜とし、光記録ディスクサンプルを得た。

各サンプルの記録層に含まれる色素を下記に示す。また、下記色素B1の透過および反射スペクトルを第6図に、下記色素B2の透過および反射スペクトルを第7図に示す。

B1



B2



記録層の設層は、基板を500rpmで回転させながらスピンコート塗布により行なった。塗布溶液としては、ジクロロエタンの1.5wt%溶液を用いた。乾燥後の色素層の厚さは1300Åであった。

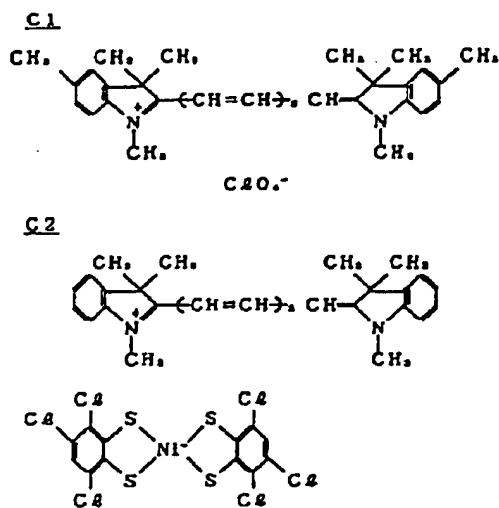
各サンプルの記録層が含有する色素およびその含有量比と、記録層の屈折率(n)および消衰係数(k)とを、下記表3に示す。

記録層のn、kの測定に際しては、溶液にジクロロエタン、測定用基板にガラス基板を用いた。

表 3

サンプル No.	色素 (wt%)	n	k
2-1(比較)	B1(100)	2.6	0.03
2-2	B1(90)+B2(10)	2.4	0.10
2-3(比較)	B1(50)+B2(50)	2.0	0.78
2-4(比較)	B2(100)	1.9	1.15

得られた各サンプルに対し、実施例1と同様に、波長780nm、7mWのレーザーにてコンパクトディスク信号の記録を行ない、次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なったところ、この結果、サンプルNo. 2-2は良好な再生を行なうことができたが、その他のサンプルNo. 2-1では色素層の吸収が低く、記録感度が低下した。また、No. 2-3、2-4では反射が小さく、再生が不可能であった。



実施例3

通気グループを有する120mmφ、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板上に、下記の色素層を設層した。グループは、長さ900μm、幅0.5μmとし、ランド幅は1.1μmとした。

色素層は下記C1 96wt%とC2 4wt%の相溶液とした。

色素層の設層は、基板を500rpmで回転させながらスピニング法により行なった。

塗布溶液としては、上記色素C1を含有する色素層にはセロソルブの3wt%溶液を用いた。乾燥後の色素層の厚さは1000Å程度であった。なお、色素層の厚さの測定は、走査型電子顕微鏡を利用した断面測定装置（エリオニクス株式会社PMS-1）により行なった。

780nmにおける色素層の屈折率nは2.3、および消衰係数kは0.08であった。

この色素層上に、蒸着によりAuを1000Å厚に設層して反射層とし、さらに、下記の塗布組成物を塗布した後紫外線硬化して保護膜とし、光記録ディスクサンプルを得た。

なお、保護膜は、下記の放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含む塗布組成物をスピナーコートで設層した。

(塗布組成物)

多官能オリゴエステルアクリレート【オリゴエステルアクリレート(3官能以上)30重量%、トリメチルプロパンアクリレート70重量%、商品名アロニックスM-8030:東亜合成社製]

1.00重量部

光重合増感剤(前記化合物A:商品名

IRGACURE 907:日本チバガイギー社製)

5重量部

このような塗布組成物を設層後、120W/cm²の紫外線を15sec照射し架橋硬化させ、硬化膜とした。

この時の膜厚は5μであった。

これをサンプルNo. 11とする。

サンプルNo. 11の保護膜に用いた1.00重量部の多官能オリゴエステルアクリレートのアロニックスM-8030をアロニックスM-400(6官能以上のモノマー)50重量部およびアロニックスM-309(3官能モノ

マー)50重量部に替えた他はサンプルNo. 11と同様にしてサンプルNo. 12を作製した。

また、サンプルNo. 11の1.00重量部のアロニックスM-8030のうち50重量部をアロニックスM-111(単官能モノマー)に替え、接着剤層として合成ゴム系ホットメルト型接着剤HM-1275(HBフーラージャパン社製)をロールコーターで30μ厚に設層した他はサンプルNo. 11と同様にしてサンプルNo. 13を作製した。

さらに、サンプルNo. 11のアロニックスM-8030(1.00重量部)を、アロニックスM-6100(2官能オリゴエステルアクリレート)50重量部と上記アロニックスM-111 50重量部に替え、その他はサンプルNo. 11と同様にしてサンプルNo. 14を作製した。

得られた各サンプルに対し、波長780nmのレーザーにてCD信号(190~720kHz

の9種類のパルス、デューティー50%)の記録を行なった。記録パワーは7mW、記録時の線速は1.3m/sとした。なお、記録はグループ部に行なった。また、記録時のトラックングはプッシュプルトラックエラー制御により行なった。

次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なった。再生パワーは0.2mWとした。

この結果、これら各サンプルでは、未記録部で70%以上の反射率が得られ、CD信号の11Tパルスの記録部の反射率は未記録部の反射率の40%以下であった。また、これらのサンプルでは、実施例1と同様のビットが形成されていた。

次に各サンプルにつき、ジッターを測定した。

ジッターは、MEGURO社製CDジッターメーカーMJM-631で測定した。

結果を表4に示す。

表 4

サンプル No.	保護膜 鉛筆硬度	ジッター (nm)
11	2H	100
12	4H	90
13	B	>200
14	4B	>200

表4に示される結果から、鉛筆硬度が高くなると、ジッターが格段と減少することがわかる。

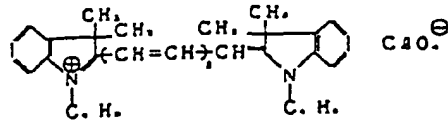
なお、サンプルNo. 11、12の耐水性、耐食性、耐久性は良好なものであった。

実施例4

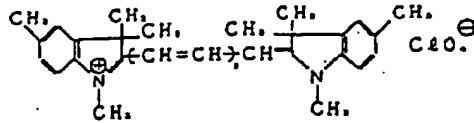
実施例3のサンプルNo. 11において、色素を下記表5のように変更した。

用いた色素D1クエンチャーQ、は下記のとおりである。

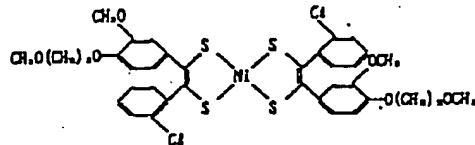
D1



D2



クエンチヤ-Q1



ただし、色素層の設置には、シアセトンアルコール溶液を用いた。

これらの770、780、790nmにおけるnおよびkを表5に示す。

表 5

サンプル No.	色素 (wt%)	n			k		
		770nm	780nm	790nm	770nm	780nm	790nm
31	D1(54)+D2(36)+Q1(10)	2.7	2.5	2.4	0.14	0.03	0.05
32	D1(65)+D2(35)	3.0	2.9	2.9	0.18	0.08	0.04
33	D1(100)	2.8	2.7	2.7	0.35	0.13	0.08
34	D2(100)	2.7	2.6	2.6	0.03	0.02	0.02

表5に示される結果から、色素の混合により、770～790nmにおいて、良好なnおよびkがえられることがわかる。

得られた各サンプルに対し、実施例1と同様に780nmにて記録を行い、再生波長を770、780、790nmにかえて、再生を行った。

この結果、サンプルNo. 31、32では、いずれの波長でも良好な記録再生を行なうことができた。これらのサンプルでは、未記録部で70%以上の反射率が得られ、C/D信号の11Tパルスの記録部の反射率は未記録部の反射率の40%以下であった。また、これらのサンプルでは、信号記録部分の基板と記録層との界面に実施例1と同様にビットが形成されていた。

また、サンプルNo. 33では、780、790nmでは再生を行うことができたが、770nmでは再生を行うことができなかった。

また、サンプルNo. 34では記録ができなかった。

次に上記サンプルのそれぞれにおいて、グループ部での色素層の厚さを500人未満としたサンプルおよび1500人を超える厚さとしたサンプルを作製し、上記と同様な記録再生試験を行なった。この結果、500人未満および1500人を超えるサンプルではグループ部の反射率が60%未満となり、再生に必要な十分な反射率およびビットが得られなかった。

実施例5

連続グループを有する120mmφ、厚さ1.2mmのアモルファスポリオレフィン基板の上に、色素層を設層した。グループは、長さ1200人、幅0.5μとし、ランド幅は1.1μとした。

アモルファスポリオレフィンとしては、環状オレフィンとエチレンのランダム共重合体を用いた。

た。

この色素層上に、蒸着によりAuを1000人厚に設層して反射層とし、さらに、下記の塗布組成物を塗布した後紫外線硬化して保護膜とし、光記録ディスクサンプルを得た。

なお、保護膜は、実施例2のNo. 11の放射線硬化型化合物および光重合増感剤を含む塗布組成物をスピナーコートで設層した。

このような塗布組成物を設層後、120V/cmの紫外線を15sec照射し架橋硬化させ、硬化膜とした。

この膜の膜厚は5μであった。

これをサンプルNo. 41とする。

次に、サンプルNo. 41において、基板材質をポリカーボネートにかえ、色素層の塗布溶液をエチルセルソルブの3wt%溶液とした他は、上記と全く同様にしてサンプルNo. 42を入れた。

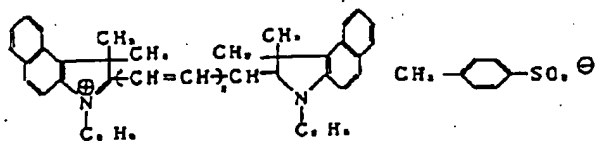
ポリカーボネート基板の色素透過量Qは $25 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$ であった。

この基板の色素透過量Qは

$0.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1}$ であった。

色素層は下記E1を用いた。

色素E1



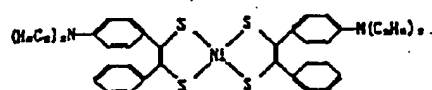
色素層の設層は、基板を500rpmで回転させながらスピナーコート塗布により行なった。

塗布溶液としては、色素層にはシクロヘキサノンの2wt%溶液を用いた。乾燥後の色素層の厚さは1300人程度であった。なお、色素層の厚さの測定は、定歪型電子顕微鏡を利用した断面測定装置（エリオニクス製PMS-1）により行なった。

780nmにおける色素層の屈折率nは2.6、および消光係数kは0.1であった。

さらに、サンプルNo. 41、No. 42において、色素D1に10重量%の下記クエンチャーQ1を添加した他、上記と全く同様にしてサンプルNo. 43、No. 44を入れた。

クエンチャーQ1



これら各サンプルNo. 41～44につき1.5kwのXoランプを20cmの距離から基板をとおして照射し、色素残有率を照射時間に対してプロットした。

色素残有率は $(100-R)/(100-R_0)$

（ただし、RおよびR₀は、それぞれ、所期および照射後の780nmでの反射率）により求めた。

結果を第8図に示す。

第8図に示される結果から、クエンチャーを

使用しなくとも、サンプルNo. 41では、格段と耐光性が向上していることがわかる。

なお、これらのサンプルでは、前記同様のビットが形成されており、良好な記録再生を行うことができた。

実施例6

連続グループを有する120nm、厚さ1.2nmのアモルファスポリオレフィン基板上に下記の色素を用いて色素層蒸着により設層した。グループは、長さ800nm、幅0.4μmとし、ランド幅は1.2μmとした。

この基板上に、以下の中心金属を有するフクロシアニンを用いて色素層を蒸着した。

色素	M'
E1	Si[OSi(CH ₃) ₂] ₂
E2	Cu
E3	RuCl ₃

なお、色素の蒸着は抵抗加熱法により、蒸着条件は、以下のようにした。

①作業圧力	1×10 ⁻⁴ Torr
②基板温度	20℃
③蒸着速度	600Å/分

このようにして設層した色素層のグループ内における厚さは1200Åであった。

この場合、色素層の厚さの測定は、走査型電子顕微鏡を利用した断面測定装置（エリオニクス製PMS-1）により行なった。

780nmにおけるnおよびkの値を表6に示す。

この色素層上に、実施例4と全く同様に、反射層および保護膜を形成し、光記録ディスクサンプルを得た。

この時の膜厚は5μmであった。

このようにして得られたサンプルを用いた色素に応じてサンプルNo. 51、52、53とする。

これらのサンプルに対し、波長780nmのレーザーにてCD信号（190～720kHzの9種類のパルス、デューティー50%）の記

録を行なった。記録パワーは10mW、記録時の線速は1.3m/sとした。なお、記録はグループ部に行なった。また、記録時のトラッキングはブッシュブルトラックエラー制御により行なった。

次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なった。再生パワーは0.2mWとした。

これらの各サンプルについて、未記録部での反射率(%)と、この未記録部の反射率に対するCD信号の11Tパルスの記録部の反射率の割合(%)を求めた。

これらの結果を表6に示す。

表6

サンプル No.	色素 No.	n (780nm)	k (780nm)	形成法		反射率 (%)
				記録部	未記録部	
51	E1	2.4	0.04	蒸着	蒸着	35
52	E2	2.5	0.08	蒸着	蒸着	37
53	E3	2.8	0.16	蒸着	蒸着	40

なお、これら各サンプルとも、実施例 1 と同様のビットが形成されており、ジッターも低いものであった。

実施例 7

実施例 2 のサンプル No. 11 において、下記表 7. のようにジッター防止膜を形成した。

表 7.

サンプル No.	ジッター 反射層下	防 止 膜 反射層上
6 1	—	A
6 2	—	B
6 3	C	—
6 4	D	D
6 5	—	E
6 6	—	F
6 7	G	—
6 8	H	H

ジッター防止膜 A

プラズマ重合膜

モノマーガス

テトラメトキシシラン

205CCM

キャリアーガス

Ar

55CCM

動作圧力

0.07Torr

パワー

250W

周波数

13.56MHz

膜厚 (エリブソメークで測定)

0.5 μ m

ジッター防止膜 B

プラズマ重合膜

モノマーガス

メチルメタクリレート

205CCM

キャリアーガス

Ar

55CCM

動作圧力

0.05Torr

パワー

250W

周波数

13.56MHz

膜厚

2 μ m

ジッター防止膜 C

プラズマ重合膜

モノマーガス

テトラメトキシシラン

205CCM

キャリアーガス

Ar

5CCM

動作圧力

0.05Torr

パワー

250W

周波数

13.56MHz

膜厚

0.3 μ m

ジッター防止膜 D

プラズマ重合膜

モノマーガス

トリエチルシラン

205CCM

キャリアーガス

Ar

5CCM

動作圧力

0.06Torr

パワー

250W

周波数

13.56MHz

膜厚

0.5 μ m

ジッター防止膜 E

スパッタ膜

SiO₂

膜厚

0.5 μ m

ジッター防止膜 F

スパッタ膜

TiO₂

膜厚

0.3 μ m

ジッター防止膜 G

スパッタ膜

WO₃

膜厚

0.3 μ m

ジッター防止膜 H

スパッタ膜

SiAl₂O₃N

膜厚

0.5 μ m

これらサンプル 61 ~ 68 では、ジッターの低減がみられた。

実施例 8

実施例 2 のサンプル No. 11 において、記録層 3 と反射層 4 との間に、下記の接着層 No. 1, 2, 3, 4 を設置した。

〔接着層 No. 1〕

酢酸エチルとエチルアルコールを 10 : 11 の割合で混合し、攪拌しながら徐々に Si (OC₂H₅)₄ を酢酸エチルに対し 2/25 の割合で添加し、3~4 日間放置した溶液を n-プロパノールでさらに 1.0 倍希釈して塗布溶液を得た。この溶液を色素層上にスピコートし、60℃にて 30 分間乾燥して形成した。

〔接着層 No. 2〕

上記化合物 T1.4 を、n-プロパノール水の 1 : 1 混合溶液で 30 倍に希釈して、色素層上にスピコートし、乾燥して形成した。

< 発明の効果 >

本発明によれば、高反射率で、しかもビット部での大きな反射率低下を示すので、CD 規格による再生を行うことのできる良好な光記録が可能となる。

そして、ビット形状が良好で、しかも高い S/N 比が得られ、良好な記録・再生を行うことのできる光記録媒体が実現する。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の光記録媒体を示す部分断面図である。

第 2 図および第 3 図は、それぞれ、本発明の光記録媒体の記録層を洗浄除去した後の基板表面の走査型トンネル顕微鏡の出力画像の写真である。

第 4 図および第 5 図は、それぞれ本発明の光記録媒体の基板表面のグループに沿った断面における表面状態が示されるグラフである。

第 6 図および第 7 図は、それぞれ、本発明に

〔接着層 No. 3〕

エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートと、n-プロパノール：水の 3 : 1 混合溶液で 30 倍に希釈して色素層上にスピコートし、乾燥して形成した。

〔接着層 No. 4〕

テトラエチルアセトアセテート Zr (オキシ塩化 Zr 1 モルとアセト酢酸エチル 4 モルとを炭酸ナトリウムの存在下で反応させて合成したもの) の 2% n-プロパノール溶液を色素層上にスピコートし、乾燥して形成した。

なお、上記各接着層の乾燥後の厚さは、50 nm であった。

これらのサンプルについて、保護膜上に粘着テープを貼りつけた後に剥がす実験を行なったところ、接着層を有しないサンプルでは反射層の剥離が観察されたが、接着層を有するサンプルでは、剥離は観察されなかった。

用いる色素の透過および反射スペクトルを示すグラフである。

第 8 図は、光反射性の結果を示すグラフである。

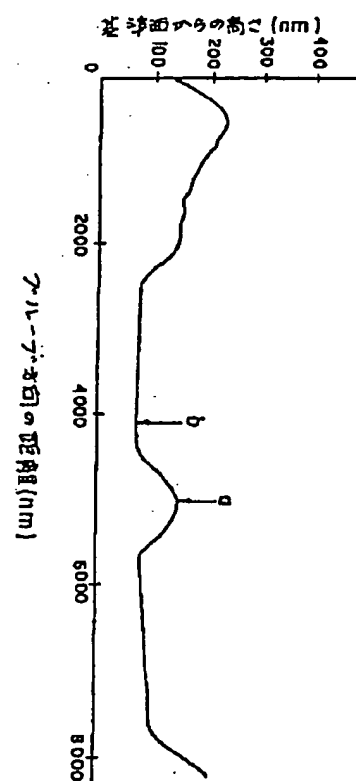
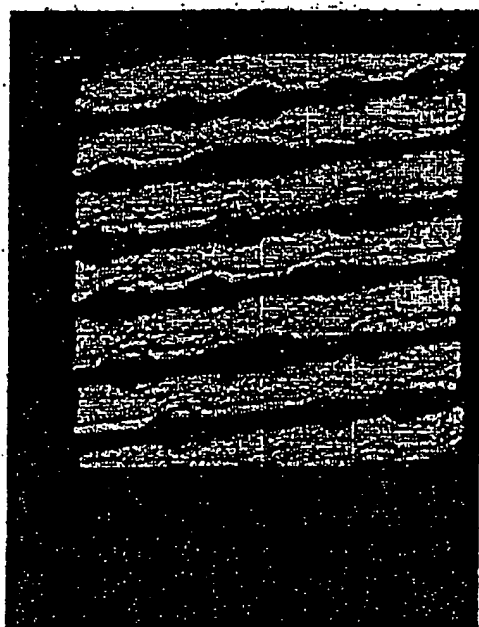
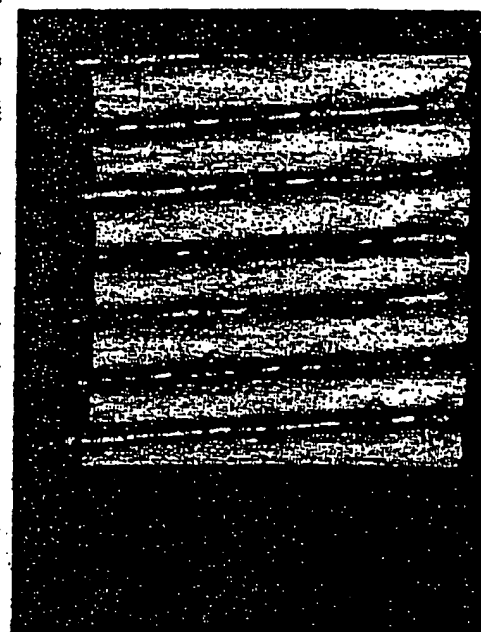
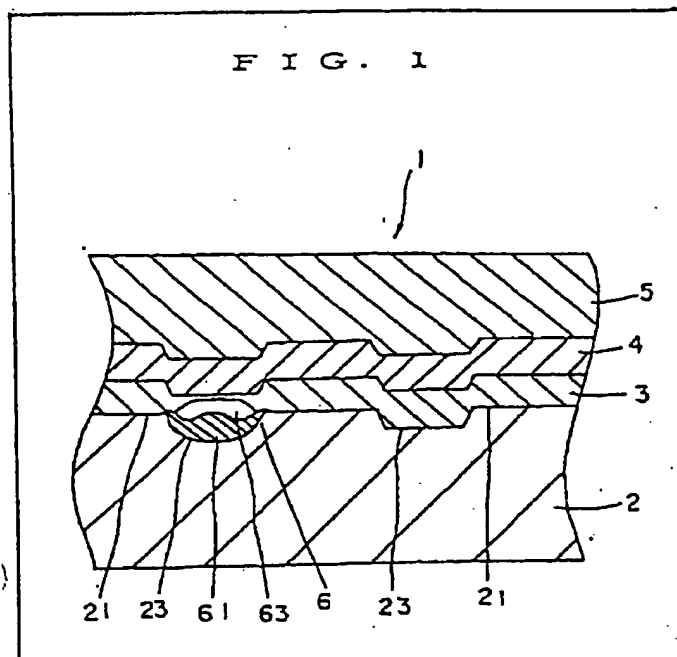
符号の説明

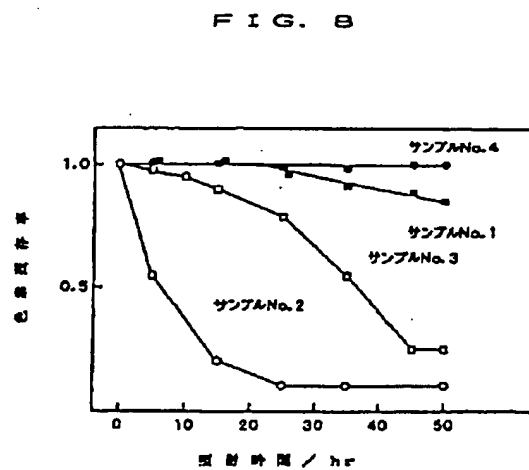
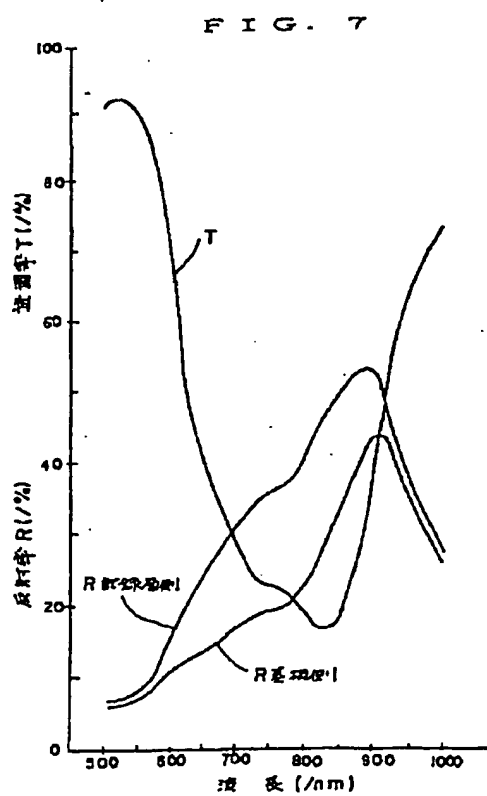
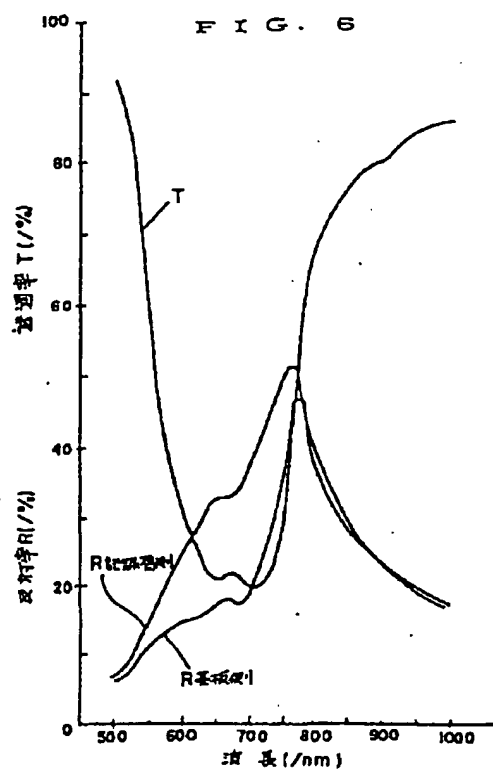
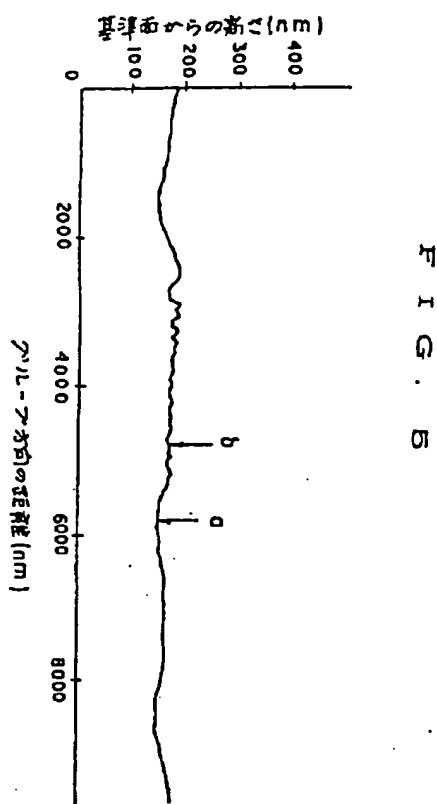
- 1 … 光記録媒体
- 2 … 基板
- 21 … ランド部
- 23 … グループ
- 3 … 記録層
- 4 … 反射層
- 5 … 保護膜
- 6 … ビット部
- 61 … 分解物層
- 63 … 空隙

出 願 人 ティーディーケー株式会社

代 理 人 弁護士 石 井 陽 一

同 弁護士 増 田 達 哉





庁内整理番号

7215-5D

平1-65380

平1-93363

平1-209127

平1-209128

平1-227089

平1-324245

②発 明 者 高 山 勝 東京都中央区日本橋 1 丁目 13 番 1 号 ティーディーケイ株式
会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-243506

(43)Date of publication of application : 02.09.1994

(51)Int.Cl. G11B 7/24
G11B 7/24
G11B 7/24
B41M 5/26

(21)Application number : 05-326857

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 24.12.1993

(72)Inventor : AIHARA SHIN
SUZUKI YUKO
HIROSE SUMIO

(30)Priority

Priority number : 04346333 Priority date : 25.12.1992 Priority country : JP

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high reliability optical recording medium by controlling the relation among the thickness and hardening shrinkage of a protective layer and those of a printing part to a specified condition range.

CONSTITUTION: A recording layer 3 contg. at least an org. dye, a metal layer 4, one or more protective layers 5 and a single- or multilayered printing part 6 are successively laminated and directly contacted on a transparent substrate 2. The protective layers 5 and the printing part 6 are formed so as to satisfy $\Sigma A_i B_i + \Sigma C_j D_j < 3$ (μm) [where A_i is the thickness (μm) of the protective layers 5, B_i is the hardening shrinkage (-) of the protective layers 5, C_j is the thickness (μm) of the printing part 6 and D_j is the hardening shrinkage (-) of the printing part 6].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-243506

(43)公開日 平成6年(1994)9月2日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 6 M	7215-5D		
	5 1 6	7215-5D		
	5 3 7 H	7215-5D		
	J	7215-5D		
	8305-2H		B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-326857	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成5年(1993)12月24日	(72)発明者	相原 伸 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-346333	(72)発明者	鈴木 祐子 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32)優先日	平4(1992)12月25日	(72)発明者	広瀬 純夫 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【構成】 透明基板上に、有機色素を含有する記録層、金属反射層、保護層および印刷部を順次積層した構成を有し、保護層と印刷部においてそれぞれの膜厚と硬化収縮の積の総和が最大3 μ m未満である光記録媒体。

【効果】 長期の耐久試験においても、記録特性が変化しない信頼性に優れた光記録媒体が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、少なくとも有機色素を含有する記録層と、この記録層の上に直接接して設けられる金属層と、この金属層と直接接して設けられる一層以上からなる保護層($i=1, 2, \dots$)と、この保護層と直接接して設けられる一層以上からなる印刷部($j=1, 2, \dots$)とから成る光記録媒体*

$$\sum A_i B_i + \sum C_j D_j < 3 (\mu m)$$

【請求項2】 前記保護層が、二層以上($i=2, 3, 4, 5$)からなり、その最外層が、耐スクラッチ保護層である請求項1記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光記録媒体、特に追記可能な有機色素系光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、光記録媒体として、記録情報、およびこの記録情報を再生するためのトラッキング用としてプレビットやブリググループを、あらかじめプレス等の手段を用いて透光性ポリカーボネート製の基板の上に形成し、さらにこのビットを形成した面にAu、Al等の金属膜からなる反射層を形成し、さらにこの上に光硬化型樹脂からなる保護層を形成し、この保護層上に光硬化型インキによりラベル印刷が施された読みだし専用の光記録媒体が、コンパクトディスク(CD)として実用化されている。このCDは、音楽、画像、データ、プログラムなどを保存再生する目的で広く普及している。このCDの記録および再生信号に関する仕様は、CD規格として規定されており、この規格に準拠する再生装置は、CDプレーヤーとして広く普及している。

【0003】 一方、CD規格を満たすような追記型光記録媒体(所謂、CD-Recordable)は、広く普及した市販のCDプレーヤーに於いて再生が可能である点が注目されている。この追記可能なCD(CD-R)は、透明基板上に、有機色素記録層、金属反射層及び保護層を積層した光記録媒体であり、例えば、日経エレクトロニクス(No. 465、1989年1月23日発行、107頁)、特開平2-132657号、特開平2-147286号、特開平2-168448号等に記載されている。

【0004】 このCD-Rは、透明基板側から照射されるレーザー光により有機色素記録層を変化させ、情報を信号として記録できる光記録媒体として知られている。この記録再生信号は、金属反射層により、高い反射率と明暗を獲得出来、CDプレーヤーでの再生が可能になる。そして、このような色素記録層と金属反射層とを傷つきから防止するため、反射層上に保護層が設けられている。さらに、ディスク仕様等を示すため該保護層上にラベル印刷が施されている。このラベル印刷が施される印刷部は、装飾用以外に、記録内容やディスク仕様等を

*において、

前記保護層の膜厚を $A_i (\mu m)$ 、硬化収縮を B_i

(ー)とし、

前記印刷部の膜厚を $C_j (\mu m)$ 、硬化収縮を D_j

(ー)としたとき、式(1)、【数1】を満足することを特徴とする光記録媒体。

【数1】

(1)

明示するものであり、実用上不可欠のものである。

【0005】 しかして、光記録媒体の保護層および印刷部に関しては、特開平2-7249等では、製造プロセスの簡略化のために、保護層、印刷部をいずれもスクリーン印刷で行う旨の記述がある。また、特開平3-40239では保護層上に第1印刷層、第2印刷層を重ねることによって、保護層の機械的強度、耐久性を向上させる旨の記述がある。しかしながら、これらの公知技術においては、製造法或は層構成上の特徴はあるものの、印刷部の影響を含めた印刷部と保護層の条件は何等示されていない。これは、従来のコンパクトディスク(CD)、ライトワンス媒体および光磁気記録媒体等では印刷部が媒体記録特性に影響を及ぼさず、特に注意を払う必要がなかったためであると想像される。

【0006】 一方、CD-Rに用いられる保護層の条件としては、例えば特開平3-232130、特開平3-232131、特開平3-232132等では、保護層の硬度、膨張係数、収縮率を規定しているが、これらにおいても印刷部の影響を含めた印刷部と保護層との条件は何等示されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、透明基板上に、有機色素を含有する記録層、金属反射層、保護層および印刷部を順次積層した構成を有し、CD規格を満たす記録再生信号を得ることが出来る追記可能な光記録媒体(CD-R)の詳細なる検討を行ったところ、本媒体が、驚くべきことに、保護層があるにもかかわらず、印刷部は媒体特性に影響を及ぼしうること、特に、ヒートサイクル試験および高温高湿試験等を行った後の媒体特性に悪影響を及ぼすと云う予想外の現象があることを見いだした。これは、本媒体は、密着性が必ずしも良好でない有機色素/金属の界面を有するために生じるCD-R媒体特有の現象であると考えられる。CD-R媒体においては、表面の耐スクラッチ性を向上させるために、保護層を2層以上にして、その最外層を耐スクラッチ保護層として設けることも試みられているが、その場合、印刷部による媒体特性の劣化が特に著しいことを見いだした。

【0008】 本発明は、透明基板上に、有機色素を含有する記録層、金属反射層、保護層および印刷部を順次積層した構成を有し、CD規格を満たす記録再生信号を得ることが出来る追記可能な光記録媒体(CD-R)に

において、ヒートサイクル試験および高温高湿試験等の耐候試験を長期に行っても記録再生信号が初期に比べて変化しない媒体、すなわち、信頼性が非常に高い、実用上適正な条件の保護層及び印刷部を有する光記録媒体を提供することを、課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、保護層と印刷部において、それぞれの膜厚と硬化収縮率関係を特定な条件範囲に制御することにより、信頼性が非常に高い光記録媒体を初めて完成するに至った。即ち、本発明は、透明基板上に、少なくとも有機色素を含有する記録層 *

$$\sum A_i B_i + \sum C_j D_j < 3 \text{ (}\mu\text{m)}$$

【0011】好ましくは、前記保護層が、二層以上($i = 2, 3, 4, 5$)からなり、その最外層が、耐スクラッチ保護層である請求項1記載の光記録媒体である。

【0012】以下、本発明の光記録媒体を図1および図2を参照しつつ、より具体的に説明する。図1は、本発明における光記録媒体の構成の一例を示す断面図であり、図2は本発明における光記録媒体の構成の他の一例を示す断面図である。本発明の光記録媒体1は、透明基板2、記録層3、金属層4、保護層5および印刷部6からなり、特性を向上させる目的で必要に応じて透明基板の下に基板保護層を設けたり、透明基板2と記録層3の間に中間層を設けたり、記録層3と金属層4の間に中間層などを設けてもよいものである。

【0013】しかし、式(1)を充足する本発明の媒体、すなわち、保護層5と印刷部6においてそれぞれの膜厚と硬化収縮率の積の総和すなわち硬化収縮による保護層5と印刷部6の最大変動分を $3\mu\text{m}$ 未満にした光記録媒体1は、耐久試験を行っても色素記録層と金反射層との界面の剥離が進行せず、信号特性及び機械特性共に良好な値を示す。ところが、式(1)を充足しない媒体、すなわち、硬化収縮による保護層5と印刷部6の最大変動分が $3\mu\text{m}$ 以上の光記録媒体1は、耐久試験後の色素層と金属反射層との界面の剥離が進行し、信号特性あるいは機械特性がC D規格値を越える値を示すほど悪化するので、本発明の目的を達成することは出来ないものである。

【0014】本発明の保護層5とは、透明基板1上に積層した記録層3と金属層4とが重なる領域を全面にわたって均一に覆う層、もしくは情報が記録される領域を全面にわたって均一に覆う層である。後者は、該金属層にも、バーコードやプレビットなどが形成され、媒体情報などが記録される場合を包含する趣旨である。

【0015】本発明の印刷部6とは、前記保護層5上に記録層3と金属層4とが重なる領域の一部分に形成される層、もしくは前記保護層5上、情報が記録される領域の一部分に形成される層である。

【0016】本発明の保護層5は前記のごとく二層以上

*と、この記録層の上に直接接して設けられる金属層と、この金属層と直接接して設けられる一層以上からなる保護層($i = 1, 2, \dots$)と、この保護層と直接接して設けられる一層以上からなる印刷部($j = 1, 2, \dots$)とから成る光記録媒体において、前記保護層の膜厚を $A_i (\mu\text{m})$ 、硬化収縮を $B_i (-)$ とし、前記印刷部の膜厚を $C_j (\mu\text{m})$ 、硬化収縮を $D_j (-)$ としたとき、式(1)、(数2)を満足することを特徴とする光記録媒体であり、

【0010】

【数2】

(1)

の構造(第一保護層5a、第二保護層5b、...)にしてもよい。例えば二層の場合は、第一保護層5aは、前記金属層上に形成され、第一保護層5aの膜厚は A_1 とし、第一保護層5aの硬化収縮は B_1 とする。最外層となる第二保護層(例えば耐スクラッチ保護層となる)5bは、前記第一保護層5a上に形成され、第二保護層5bの膜厚は A_2 とし、第二保護層5bの硬化収縮は B_2 とする。三層以上の場合も同様である。表面の耐スクラッチ性向上のためには、このような二層以上で、最外層に耐スクラッチ保護層を設けるような構造が好ましい。

【0017】本発明の印刷部6は前記のように二層以上の構造(第一印刷部6a、第二印刷部6b、...)にしてもよい。例えば二層の場合は、第一印刷部6aは、前記保護層5上に形成され、第一印刷部6aの膜厚は C_1 とし、第一印刷部6aの硬化収縮は D_1 とする。第二印刷部6bは、前記第一印刷部6a上に少なくとも積層され、第二印刷部6bの膜厚は C_2 とし、第二印刷部6bの硬化収縮は D_2 とするのである。なお、三層以上の場合も同様である。

【0018】本発明において、保護層の数と印刷部の層の数については、特に臨界的な上限はないが、実際的には、それぞれ、5層程度が最大である。本発明に記載される膜厚は、触針式の表面粗さ計(例えばSLOAN TECHNOLOGY社製 DekTak II)等により測定した値(μm)とする。

【0019】本発明に記載される硬化収縮とは、硬化前の体積と硬化後の体積とを比較し、減量した体積を硬化前の体積で割った値(-)であり、より詳しくは、保護層を構成する樹脂等の材料や印刷部を構成する材料のそれぞれについて硬化前の体積と硬化後の体積とを測定し、減量した体積を硬化前の体積で割った値(-)である。

【0020】本発明に於いて用いられる透明基板2としては、信号の記録や読み出しを行うため、光に対し屈折率が1.4~1.6の透明度の高い材料であることが好ましい。光の透過率としては85%以上であり、且つ光学的異方性の小さいものが望ましい。例えばアクリル系

樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂を用いた基板が好ましい例として挙げられる。これらの中で基板の機械的強度、案内溝や再生専用信号などの付与のしやすさ、経済性の点からアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂の射出成形樹脂基板が好ましく、特にポリカーボネート系樹脂基板がより好ましい。

【0021】これらの透明基板2の形状は板状でもフィルム状でもよく、又円形やカード状でもよい。もちろん透明基板2の表面には記録位置を表す案内溝や記録位置を表すビットや一部再生専用の情報等のためのビットを有していてもよい。かかる案内溝やビット等は、射出成形や注型によって基板を作る際に付与するのが好ましいが、基板上に紫外線硬化型樹脂を塗布しスタンパーと重ね合わせて紫外線露光を行うことによって付与できる。

【0022】本発明に用いられる記録層3は、主として有機色素からなるものであり、その具体例としては、大環状アザマレン系色素(フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ポルフィリン色素等)、ポリメチン色素(シアニン色素、メロシアニン色素、スチリル色素、スクワリリウム系色素等)、アントラキノン系色素、アズレニウム系色素、アゾ色素等である。このうち、フタロシアニン色素やシアニン色素が好ましい。特に、本発明の効果を十分に得るためには、高い耐光性と耐久性を有するフタロシアニン色素が望ましい。この記録層3中の有機色素の含有量は、30%以上、好ましくは80%以上である。また、用いられる色素は単独の色素に限らず複数の色素の混合物でもよい。また、二層以上の色素層からなっているてもよい。また、実質的に色素のみで記録層を形成してもよい。

【0023】記録層3を作製する際には記録特性などを改良するために更に置換フタロシアニン、置換ナフタロシアニン、置換ポルフィリン系色素、シアニン色素、ジチオール金属錯体、アントラキノン色素等の他の有機色素やメタロセン等の有機金属錯体あるいはニトロセルロース、エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂やレベリング剤、消泡剤等を本発明の効果を損なわない範囲に於いて併用することもできる。

【0024】記録層3の作製法は、通常スピンコート、ディップコート、スプレーコート、ロールコート等の手段によって成膜することが出来るが、成膜の容易さの点からはスピンコート法が好ましい。上記色素をスピンコートにより成膜する際は基板2にダメージを与えない溶剤、例えばポリカーボネート基板では、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族や脂環式炭化水素系、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等

のエーテル系等の非極性溶剤や、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、メチルセロソルブ等のアルコール系の極性溶剤に色素を溶解してコートすれば良い。

【0025】本発明に於いては、前記色素を含有する記録層3の膜厚は通常30~500nm程度であり、50~250nm程度がより好ましい。本発明に用いられる金属層(反射層)4の材料としては、Au、Al、Ag、Pt、Pd、Ni、Cu等の金属や金属合金、金属化合物等が用いられる。CDの規格である反射率70%以上を、達成するには、これらの中でも、AuまたはAuを含む合金を主体とする金属膜が望ましい。前記金属層4の作製法としては、蒸着、スパッタリング、イオンインプレーティング、スピンコート、スプレーコート等の手段が用いられる。

【0026】本発明に於いては、前記金属層4の膜厚は通常30~500nm程度であり、50~200nm程度がより好ましい。本発明に用いられる保護層5の材料としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、ポリシロキサン樹脂などが用いられ、耐衝撃性に優れた樹脂が選ばれる。保護層5は、一般に重合してポリマーとなり得るモノマー及びオリゴマーを塗布後架橋反応させることにより得られる。材質は、有機化合物に限らず、有機化合物と無機化合物との混合成分でもよく、また、無機物をスパッタ法あるいは蒸着法等の方法により形成してもよい。

【0027】なお、架橋反応により有機ポリマーとしてこれを得る場合には、分子中に反応性アクリロイル基を、一つ以上持つ重合性有機化合物のモノマーおよびオリゴマーの混合物に反応開始剤、反応触媒を少量加え、液状のこれらの混合物を塗布し、紫外線もしくは電子線を照射することにより架橋させる方法が、作業性の面から有利である。

【0028】しかしながら、架橋の方法はこれに限られるわけではなく、エポキシ樹脂やウレタン樹脂のように、熱によって架橋が進むものでもあってよいし、ジアルコキシランカップリング剤のように空気中の水分で重合が進むものでもよい。こうして得られた架橋物の主鎖および側鎖は、飽和もしくは不飽和の炭化水素であってもよいし、メラミン、ビスフェノール系等の環状化合物を含んでいてもよい。また、この架橋物の主鎖または側鎖の途中に、一個以上のエーテル結合を含むポリエーテル、エステル結合を含むポリエステル、ウレタン結合を含むポリウレタン、イオン結合を含むアイオマー、アミド結合を含むポリアミド、スルホン結合を含むポリスルホン、スルフィド結合を含むポリスルフィド等に例示されるその他の結合を含んでも構わない。これらの結合を二つ以上含む共重合化合物であってもよい。

【0029】また、これらの架橋物防湿性を向上させるために、側鎖にフルオロカーボンを含んでもよいし、ハ

ロゲン化水素による劣化を防止するためにエポキシ樹脂を含んでもよい。また、反射層4との密着性を向上させるために、側鎖にヒドロキシ基、カルボキシ基、アクリル基、アミノ基、酢酸ビニル基等を含んでもよいし、主鎖または側鎖にイオン性基が含まれていてもよい。

【0030】保護層5の形成の際には、塗布中に樹脂とその反応剤、反応開始剤等以外に、塗布性を向上させるために、溶剤、希釈剤がふくまれていてもよい。また、塗膜の安定化や平滑性等の特性向上のため、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤等が含まれていてもよい。また、必要に応じて、フィラー、顔料、染料により艶消しや着色等をしてあっても構わない。保護層5の形成法は通常スピンコート、ディップコート、スプレーコート、ロールコート、スクリーン印刷等の手段によって成膜することが出来るが、成膜の容易さの点からはスピンコート法やスクリーン印刷法が好ましい。

【0031】保護層の膜厚は一般には0.1 μ m~100 μ mの範囲にある。本発明に於いては、前記保護層5の膜厚は3~30 μ mであり、5~20 μ mがより好ましい。保護層の硬化収縮率は通常20%以下であり、15%以下が好ましい。前述のように、保護層の最外層は耐スクラッチ保護層にすることが好ましい。耐スクラッチ保護層としては、上記保護層に記載の材料、添加剤、作製法、膜厚、収縮率条件が適用できるが、耐スクラッチ性の観点から、有機あるいは無機フィラーを含有させた高硬度の材料が好ましい。

【0032】本発明に用いられる印刷部6の材料としては、作業性の点から分子中に反応性アクリロイル基を一つ以上持つ重合性有機化合物のモノマーおよびオリゴマーの混合物に反応開始剤、反応触媒を少量加え、さらに顔料、染料やフィラーを加えて着色、艶消し等の発色を調節した液状インクであるアクリル系硬化型インクが好ましい。また、印刷性、安定性や平滑性等の特性向上のため、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤等がインクに含まれていてもよい。このインクを通常スクリーン印刷やオフセット印刷により保護膜5上に印刷した後紫外線もしくは電子線を照射することにより架橋して、印刷部6が形成される。印刷部の膜厚は一般には1 μ m~100 μ mの範囲にある。本発明に於いては、前記印刷部6の膜厚は3~20 μ mが好ましい。印刷部の硬化収縮率は通常20%以下であり、15%以下が好ましい。

【0033】本発明の光記録媒体1に情報を記録する方法として、例えば光記録媒体1を一定線速度（好ましくは1~10m/秒、特に好ましくは1.2~2.8m/秒）にて回転させながら、透明基板2側から該案内溝の底部にレーザー光を照射して案内溝上にある記録層3に再生用のビットを形成して信号を記録することにより行

う。信号としては、CD規格のEFM信号を記録すること（ビット長記録）が本発明の効果をj得る上で好ましい。一般に、記録光としては600nm~900nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザービームが用いられる。前記光記録媒体1は、785nmの発振波長の半導体レーザーを用いて、線速1.4m/秒では10mW以下のレーザーパワーで記録することができ、さらに線速2.8m/秒では1.5mW以下のレーザーパワーで記録することができる。

【0034】前記ビットは、透明基板2及び/または記録層3に含有される有機色素がレーザー光を吸収発熱し、溶融、蒸発、昇華、変形あるいは変質することにより、透明基板2と記録層3との間に凸状、波状、凹状等の変化が起こったり、記録層3内で変化が起こったり、記録層3と金属層4との間で変化が起こったりする等の形態のものである。情報の再生は、例えば情報が記録された光記録媒体1を前記と同一または2倍以上の一定線速度で回転させながら、記録層3を変化させないレーザーパワーで透明基板2から半導体レーザー光を照射して、その反射光を検出することにより情報を再生することができる。

【0035】記録された再生信号の特性は、CD規格のEFM信号の場合記録信号のばらつきを示すジッターやEFM信号のエラーレートを示すブロックエラーレート（BLER）等により評価される。良好な特性を示すジッター値としては、30ns未満であり、BLER値としては220cps未満であり好ましくは30cps未満である。また、本発明の光記録媒体1の信頼性を試験する方法として、ヒートサイクル試験（IEC Publication 68-2-38:ZAD試験）、高温高湿試験あるいは耐光性試験（サンシャインカーボンアーク灯式耐光試験JIS B7753）等がある。これらの試験を行っても、信号特性のジッターやBLER等および機械特性の反り量等が良好な値を示し、かつ変化しないことが、光記録媒体1の信頼性を示すことになる。

【0036】本発明の光記録媒体1の耐スクラッチ性を試験する方法として、ダイヤモンド針を所定加重で掃引出来る市販のスクラッチ試験機（例えばレスカ製スクラッチ試験機CSR-01）で表面をスクラッチし、傷の程度をルーペで観察する方法が用いられる。

【0037】

【作用】本発明者らの見いだしたところによれば、ヒートサイクル試験や高温高湿試験等の耐候試験において、印刷部と保護層とが積層した部分から、記録特性が劣化することと、さらに、傷防止のため保護層を二層に積層した場合は、印刷部の歪の影響が記録膜に出易く、初期から記録信号が読み出せなくなる問題がある。これらは、本発明者らの見いだしたところによれば、上記現象は、CD-Rの媒体構成上から色素記録層と金属反射層との界面の剥離が生じ易い上、さらに保護層と印刷部の

歪が相互に関係して記録層に影響するためにおそらく引き起こされるものである。

【0038】しかして、式(1)を充足する本発明の媒体、すなわち、保護層5と印刷部6においてそれぞれの膜厚と硬化収縮率の積の総和すなわち硬化収縮による保護層5と印刷部6の最大変動分を3 μ m未満にした光記録媒体1は、耐久試験を長期に行っても色素記録層と金属反射層との界面の剥離が実質的に進行せず、信号特性および機械特性共に良好な値を示す。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらは、単なる実施の態様の例示であり、法第70条に規定する本発明の技術的範囲を何ら限定するものではないのである。ただし、特許を受けようとする発明は、請求項の記載のみから把握されなければならないからである。

【0040】実施例1

フタロシアニン環の4つのベンゼン環の一方の α 位にビス(インプロビル)メトキシ基を有するPd-テトラ(ビスインプロビルメトキシ)フタロシアニンに一分子当り平均4個のクロルを導入したフタロシアニン色素の3.5重量%ジブチルエーテル溶液を、スパイラルグループ(案内溝:間隔1.6 μ m、幅0.6 μ m、深さ0.07 μ m)を直径44.7~118.0mmの範囲(記録領域)に付けた外径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート製射出成形基板上に回転数1200rpmでスピンコートした後、70℃で2時間乾燥した。この記録層の膜厚は120nmであった。次に、この記録層上にAuを80nmスパッタし金属反射層を形成した。さらにこの金属層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ5 μ m硬化収縮12%の第一保護層を形成した。さらにこの第一保護層上の直径40~119mm範囲に紫外線硬化樹脂ダイキシアSSDメジウム(大日本インキ化学工業(株)製)をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ8 μ m硬化収縮10%の第二保護層(耐スクラッチ保護層)を形成した。

【0041】さらに、この第二保護層上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキシアSSD582(大日本インキ化学工業(株)製)をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ10 μ m硬化収縮10%の印刷部を形成した。このようにして作製した光記録媒体に、光ディスク記録装置DDU-1000(バルステック工業製、レーザー波長781nm)及びEFM信号エンコーダー(KENWOOD(株)製)を用いて、線速度1.3m/秒にて4~10mWの範囲でレーザーパワーを変えてEFM変調信号を記録した。

【0042】次に市販CDプレーヤー(YAMAHA CDX-1050)を用いて記録した信号の読み出しを

行った。記録レーザーパワーが7mWの際最良のエラーレート及びジッターが得られ、BLERは20未満、ビットのジッターは22nsであり、且つ記録信号の波形には歪はほとんど観測されず、きわめて良好な記録と読み出しが行えた。この光記録媒体の保護層及び印刷部にスコッチメンディングテープ810を貼り付け、剥離試験を行ったが、剥離は観察されなかった。この媒体を、ZAD試験を行ったところ、30サイクル後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。

10 【0043】この媒体を、80℃85%RHの高温高湿試験を行ったところ、1000時間後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。この媒体を、耐光試験(JIS B7753)を行ったところ、1000時間後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。この媒体の最大ソリ量は、初期 ± 0.3 度未満で、いずれの耐久試験後も ± 0.3 度以上にならず良好であった。この媒体の保護層側表面をレスカ製スクラッチ試験機CSR-01を用いてスクラッチしたところ、0.6Kg/cm²の加重によっても殆ど傷が観察されなかった。結果を表1に示す。

【0044】実施例2

フタロシアニン環の4つのベンゼン環の一方の α 位にビス(インプロビル)メトキシ基を有するPd-テトラ(ビスインプロビルメトキシ)フタロシアニンに一分子当り平均3個の臭素を導入したフタロシアニン色素の3.5重量%ジブチルエーテル溶液を、実施例1で用いたものと同じポリカーボネート製射出成形基板上に回転数1200rpmでスピンコートした後、70℃で2時間乾燥した。この記録層の膜厚は120nmであった。次に、この記録層上にAuを80nmスパッタし金属反射層を形成した。さらにこの金属層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ5 μ m硬化収縮12%の第一保護層を形成した。さらにこの第一保護層上の直径40~119mm範囲に紫外線硬化樹脂ダイキシアSSDメジウムをオフセット印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ6 μ m硬化収縮10%の第二保護層(耐スクラッチ保護層)を形成した。さらに、この第二保護層上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキシアSSD583(大日本インキ化学工業(株)製)をオフセット印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ6 μ m硬化収縮10%の第一印刷部を形成した。さらに、この第一印刷上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキシアSSD582をオフセット印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ6 μ m硬化収縮10%の第二印刷部を形成した。

【0045】このようにして作製した光記録媒体に、実施例1と同じの方法で線速度1.3m/秒にて4~10mWの範囲でレーザーパワーを変えてEFM信号を記録し再生特性を評価したところ、記録レーザーパワーが6.5mWの際最良のエラーレート及びジッターが得ら

れ、BLERは20未満、ビットのジッターは20nsであり、且つ記録信号の波形には歪はほとんど観測されず、きわめて良好な記録と読み出しが行えた。

【0046】この光記録媒体の保護層及び印刷部にスコッチメンディングテープ810を貼り付け、剥離試験を行ったが、剥離は観察されなかった。この媒体を、ZAD試験を行ったところ、30サイクル後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。この媒体を、80℃85%RHの高温高湿試験を行ったところ、1000時間後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。

【0047】この媒体を、耐光試験(JIS B7753)を行ったところ、1000時間後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。この媒体の最大ソリ量は、初期±0.3度未満で、いずれの耐久試験後も±0.3度以上にならず良好であった。この媒体の保護層側表面をレスカ製スクラッチ試験機CSR-01を用いてスクラッチしたところ、0.6Kg/cm²の加重によっても殆ど傷が観察されなかった。結果を表1に示す。

【0048】実施例3

フタロシアニン環の4つのベンゼン環の一方のα位にビス(イソプロピル)メトキシ基を有するPd-テトラ(ビスイソプロピルメトキシ)フタロシアニンに一分子当たり平均3個の臭素を導入したフタロシアニン色素の3.5重量%ジブチルエーテル溶液を、実施例1で用いたものと同じポリカーボネート製射出成形基板上に回転数1200rpmでスピンコートした後、70℃で2時間乾燥した。この記録層の膜厚は120nmであった。次に、この記録層上にAuを80nmスパッタし金属反射層を形成した。さらにこの金属層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ5μm硬化収縮12%の保護層を形成した。さらに、この保護層上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキュアSSD158をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ12μm硬化収縮10%の印刷部を形成した。

【0049】このようにして作製した光記録媒体に、実施例1と同じの方法で線速度1.3m/秒にて4~10mWの範囲でレーザーパワーを変えてEFM信号を記録し再生特性を評価したところ、記録レーザーパワーが6.5mWの際最良のエラーレート及びジッターが得られ、BLERは20未満、ビットのジッターは20nsであり、且つ記録信号の波形には歪はほとんど観測されず、きわめて良好な記録と読み出しが行えた。

【0050】この光記録媒体の保護層及び印刷部にスコッチメンディングテープ810を貼り付け、剥離試験を行ったが、剥離は観察されなかった。この媒体を、ZAD試験を行ったところ、30サイクル後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。この媒体

を、80℃85%RHの高温高湿試験を行ったところ、1000時間後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。

【0051】この媒体を、耐光試験(JIS B7753)を行ったところ、1000時間後のBLERとジッターは共に変化なくCD規格を満足した。この媒体の最大ソリ量は、初期±0.3度未満で、いずれの耐久試験後も±0.3度以上にならず良好であった。結果を表1に示す。

10 実施例4

フタロシアニン環の4つのベンゼン環の一方のα位にビス(イソプロピル)メトキシ基を有するPd-テトラ(ビスイソプロピルメトキシ)フタロシアニンに一分子当たり平均3個の臭素を導入したフタロシアニン色素の3.5重量%ジブチルエーテル溶液を、実施例1で用いたものと同じポリカーボネート製射出成形基板上に回転数1200rpmでスピンコートした後、70℃で2時間乾燥した。この記録層の膜厚は120nmであった。次に、この記録層上にAuを80nmスパッタし金属反射層を形成した。さらにこの金属層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ5μm硬化収縮12%の保護層を形成した。さらに、この保護層上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキュアSSD583をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ10μm硬化収縮10%の第一印刷部を形成した。さらに、この第一印刷上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキュアSSD582をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ10μm硬化収縮10%の第二印刷部を形成した。このようにして作製した光記録媒体に、実施例1と同じの方法で線速度1.3m/秒にて4~10mWの範囲でレーザーパワーを変えてEFM信号を記録し再生特性を評価したところ、記録レーザーパワーが6.5mWの際最良のエラーレート及びジッターが得られ、BLERは20未満、ビットのジッターは20nsであり、且つ記録信号の波形には歪はほとんど観測されず、きわめて良好な記録と読み出しが行えた。

【0052】この光記録媒体の保護層及び印刷部にスコッチメンディングテープ810を貼り付け、剥離試験を行ったが、剥離は観察されなかった。この媒体を、ZAD試験を行ったところ、30サイクル後のBLERとジッターは共にほとんど変化なくCD規格を満足した。この媒体を、80℃85%RHの高温高湿試験を行ったところ、1000時間後のBLERとジッターは共にほとんど変化なくCD規格を満足した。

【0053】この媒体を、耐光試験(JIS B7753)を行ったところ、1000時間後のBLERとジッターは共にほとんど変化なくCD規格を満足した。この媒体の最大ソリ量は、初期±0.3度未満で、いずれの耐久試験後も±0.3度以上にならず良好であった。結

果を表1に示す。

【0054】比較例1

フタロシアニン環の4つのベンゼン環の一方の α 位にビス(イソプロピル)メトキシ基を有するPd-テトラ(ビスイソプロピルメトキシ)フタロシアニンに一分子当たり平均4個のクロルを導入したフタロシアニン色素の3.5重量%ジブチルエーテル溶液を、実施例1で用いたものと同じポリカーボネート製射出成形基板上に回転数1200rpmでスピンコートした後、70℃で2時間乾燥した。この記録層の膜厚は120nmであった。次に、この記録層上にAuを80nmスパッタし金属反射層を形成した。さらにこの金属層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ8 μ m硬化収縮12%の第一保護層を形成した。さらにこの第一保護層上の直径40~119mm範囲に紫外線硬化樹脂ダイキユアSSDメジウムをスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ12 μ m硬化収縮10%の第二保護層を形成した。さらに、この第二保護層上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキユアSSD582をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ12 μ m硬化収縮10%の印刷部を形成した。

【0055】このようにして作製した光記録媒体に、実施例1と同じの方法で線速度1.3m/秒にて4~10mWの範囲でレーザーパワーを変えてEFM信号を記録し再生特性を評価したところ、記録レーザーパワーが7mWの際最良のエラーレート及びジッターが得られ、BLERは50cps、ビットのジッターは26nsであった。

【0056】この光記録媒体の保護層及び印刷部にスコッチメンディングテープ810を貼り付け、剥離試験を行ったが、剥離は観察されなかった。この媒体を、ZAD試験を行ったところ、5サイクル後、印刷部に対応する記録領域の色素記録層とAu金属層から剥離が進行していた。BLERは220cpsを越え、ジッターは40nsより大きくなった。

【0057】この媒体を、80℃85%RHの高温高湿試験を行ったところ、100時間後、第一印刷部と第二印刷部が重なった部分に対応する記録領域の色素記録層とAu金属層から剥離が進行していた。BLERは220cpsを越え、ジッターは40nsより大きくなった。この媒体の最大ソリ量は、初期は+0.12度で、いずれの耐久試験後も+0.3度以上に大きく変形して仕舞った。結果を表1に示す。

【0058】比較例2

フタロシアニン環の4つのベンゼン環の一方の α 位にビス(イソプロピル)メトキシ基を有するPd-テトラ(ビスイソプロピルメトキシ)フタロシアニンに一分子当たり平均3個の臭素を導入したフタロシアニン色素の3.5重量%ジブチルエーテル溶液を、実施例1で用い

たものと同じポリカーボネート製射出成形基板上に回転数1200rpmでスピンコートした後、70℃で2時間乾燥した。この記録層の膜厚は120nmであった。次に、この記録層上にAuを80nmスパッタし金属反射層を形成した。さらにこの金属層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ8 μ m硬化収縮12%の第一保護層を形成した。さらにこの第一保護層上の直径40~119mm範囲に紫外線硬化樹脂ダイキユアSSDメジウムをスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ10 μ m硬化収縮10%の第二保護層を形成した。さらに、この第二保護層上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキユアSSD583をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ10 μ m硬化収縮10%の第一印刷部を形成した。さらに、この第一印刷上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキユアSSD582をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ10 μ m硬化収縮10%の第二印刷部を形成した。

【0059】このようにして作製した光記録媒体に、実施例1と同じの方法で線速度1.3m/秒にて4~10mWの範囲でレーザーパワーを変えてEFM信号を記録し再生特性を評価したところ、記録レーザーパワーが6.5mWの際最良のエラーレート及びジッターが得られ、BLERは120cps、ビットのジッターは32nsであった。この光記録媒体の保護層及び印刷部にスコッチメンディングテープ810を貼り付け、剥離試験を行ったが、剥離は観察されなかった。この媒体を、ZAD試験を行ったところ、5サイクル後、第一印刷部と第二印刷部が重なった部分に対応する記録領域の色素記録層とAu金属層から剥離が進行していた。BLERは220cpsを越え、ジッターは40nsより大きくなった。

【0060】この媒体を、80℃85%RHの高温高湿試験を行ったところ、100時間後、第一印刷部と第二印刷部が重なった部分に対応する記録領域の色素記録層とAu金属層から剥離が進行していた。BLERは220cpsを越え、ジッターは40nsより大きくなった。この媒体の最大ソリ量は、初期は+0.1度で、いずれの耐久試験後も+0.3度以上に大きく変形して仕舞った。結果を表1に示す。

【0061】比較例3

フタロシアニン環の4つのベンゼン環の一方の α 位にビス(イソプロピル)メトキシ基を有するPd-テトラ(ビスイソプロピルメトキシ)フタロシアニンに一分子当たり平均3個の臭素を導入したフタロシアニン色素の3.5重量%ジブチルエーテル溶液を、実施例1で用いたものと同じポリカーボネート製射出成形基板上に回転数1200rpmでスピンコートした後、70℃で2時間乾燥した。この記録層の膜厚は120nmであった。次に、この記録層上にAuを80nmスパッタし金属反

射層を形成した。さらにこの金属層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ10 μ m硬化収縮12%の保護層を形成した。さらに、この保護層上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキュアSSD158をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ20 μ m硬化収縮10%の印刷部を形成した。

【0062】このようにして作製した光記録媒体に、実施例1と同じ方法で線速度1.3m/秒にて4~10mWの範囲でレーザーパワーを変えてEFM信号を記録し再生特性を評価したところ、記録レーザーパワーが6.5mWの際最良のエラーレート及びジッターが得られ、BLERは20未満、ビットのジッターは22nsであり、且つ記録信号の波形には歪はほとんど観測されず、きわめて良好な記録と読み出しが行えた。

【0063】この光記録媒体の保護層及び印刷部にスコッチメンディングテープ810を貼り付け、剥離試験を行ったが、剥離は観察されなかった。この媒体を、ZAD試験を行ったところ、5サイクル後、印刷部に対応する記録領域の色素記録層とAu金属層から剥離が進行していた。BLERは220cpsを越え、ジッターは40nsより大きくなった。この媒体を、80℃85%RHの高温高湿試験を行ったところ、100時間後、印刷部に対応する記録領域の信号の変化が進行していた。BLERは220cpsを越え、ジッターは40nsより大きくなった。この媒体の最大ソリ量は、初期は-0.01度で、いずれの耐久試験後も±0.3度未満で良好であった。結果を表1に示す。

【0064】比較例4
フタロシアニン環の4つのベンゼン環の一方の α 位にビス(イソプロピル)メトキシ基を有するPd-テトラ(ビスイソプロピルメトキシ)フタロシアニンに一分子当り平均3個の臭素を導入したフタロシアニン色素の3.5重量%ジブチルエーテル溶液を、実施例1で用いたものと同じポリカーボネート製射出成形基板上に回転数1200rpmでスピンコートした後、70℃で2時

間乾燥した。この記録層の膜厚は120nmであった。次に、この記録層上にAuを80nmスパッタし金属反射層を形成した。さらにこの金属層上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ8 μ m硬化収縮12%の保護層を形成した。さらに、この保護層上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキュアSSD583をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ12 μ m硬化収縮10%の第一印刷部を形成した。さらに、この第一印刷上の部分に紫外線硬化樹脂ダイキュアSSD582をスクリーン印刷後、紫外線を照射し硬化させた。厚さ12 μ m硬化収縮10%の第二印刷部を形成した。このようにして作製した光記録媒体に、実施例1と同じ方法で線速度1.3m/秒にて4~10mWの範囲でレーザーパワーを変えてEFM信号を記録し再生特性を評価したところ、記録レーザーパワーが6.5mWの際最良のエラーレート及びジッターが得られ、BLERは20未満、ビットのジッターは21nsであり、且つ記録信号の波形には歪はほとんど観測されず、きわめて良好な記録と読み出しが行えた。

【0065】この光記録媒体の保護層及び印刷部にスコッチメンディングテープ810を貼り付け、剥離試験を行ったが、剥離は観察されなかった。この媒体を、ZAD試験を行ったところ、5サイクル後、第一印刷部と第二印刷部が重なった部分に対応する記録領域の色素記録層とAu金属層から剥離が進行していた。BLERは220cpsを越え、ジッターは40nsより大きくなった。この媒体を、80℃85%RHの高温高湿試験を行ったところ、100時間後、印刷部に対応する記録領域の信号の変化が進行していた。BLERは220cpsを越え、ジッターは40nsより大きくなった。この媒体の最大ソリ量は、初期は-0.02度で、いずれの耐久試験後も±0.3度未満で良好であった。結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

表 1

	保護層		印刷部		本発明関係式	初期特性	ZAD試験	10℃85%試験	耐久試験後
	膜厚 Al	硬化収縮 BI	膜厚 CJ	硬化収縮 DJ	$\Sigma AIBI + \Sigma CJD$	BLER リッター	BLER リッター	BLER リッター	媒体評価
実施例1	1-1.2 5 μ m 8 μ m	1-1.2 0.12 0.10	J-1 10 μ m	J-1 0.10	2.3 μ m	<20cps 28ns	30 \times イタル <20cps 22ns	1000時間 <20cps 22ns	良好
実施例2	1-1.2 5 μ m 6 μ m	1-1.2 0.12 0.10	J-1.1 6 μ m 6 μ m	J-1.1 0.10 0.10	2.4 μ m	<20cps 20ns	30 \times イタル <20cps 22ns	1000時間 <20cps 21ns	良好
実施例3	1-1 5 μ m	1-1 0.12	J-1 13 μ m	J-1 0.10	1.8 μ m	<20cps 20ns	30 \times イタル <20cps 20ns	1000時間 <20cps 20ns	良好
実施例4	1-1 5 μ m	1-1 0.12	J-1.2 8 μ m 8 μ m	J-1.2 0.10 0.10	2.2 μ m	<20cps 20ns	30 \times イタル <20cps 22ns	1000時間 <20cps 23ns	良好
比較例1	1-1.2 8 μ m 12 μ m	1-1.2 0.12 0.10	J-1 12 μ m	J-1 0.10	3.4 μ m	50cps 26ns	5 \times イタル >20cps >40ns	100時間 >20cps >40ns	不良
比較例2	1-1.2 8 μ m 10 μ m	1-1.2 0.12 0.10	J-1.1 10 μ m 10 μ m	J-1.1 0.10 0.10	4.0 μ m	120cps 32ns	5 \times イタル >20cps >40ns	100時間 >20cps >40ns	不良
比較例3	1-1 10 μ m	1-1 0.12	J-1 20 μ m	J-1 0.10	3.2 μ m	30cps 32ns	5 \times イタル >20cps >40ns	100時間 >20cps >40ns	不良
比較例4	1-1 8 μ m	1-1 0.12	J-1.1 12 μ m 12 μ m	J-1.1 0.10 0.10	3.4 μ m	<20cps 21ns	5 \times イタル >20cps >40ns	100時間 >20cps >40ns	不良

【0067】

【発明の効果】実施例および表1からも明らかなように、本発明に於いて、保護層と印刷部においてそれぞれの膜厚と硬化収縮率を適正な条件範囲に入れることで、長期の耐候試験を行っても情報の保存安定性が確保できることは驚嘆に値すると云わざるを得ない。すなわち、本発明により初めて実用性のある保護層と印刷部を有する、かつ信頼性が非常に高い光記録媒体を得ることができるのである。

【0068】本発明の条件で作られた光記録媒体は、以上のような、作用効果を奏するものであるから、医療診断データや写真等の保管、公文書の保管等長期にわたり

保管しなければならない記録情報媒体に適する。また、広く普及している読みだし専用のCDと同様に、特殊な保管条件を用意することなく利用できるため様々な用途（Photo-CD、音楽やデータの保存、少量出版CD-ROM等）が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における光記録媒体の構成の一例を示す断面図

【図2】本発明における光記録媒体の構成の他の一例を示す断面図

【符号の説明】

1 光記録媒体

2 透明基板
3 記録層
4 金属層（反射層）
5 保護層
5 a 第一保護層

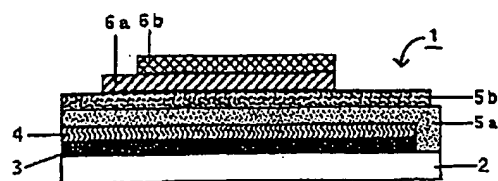
* 5 b 第二保護層
6 印刷部
6 a 第一印刷部
6 b 第二印刷部

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

B 4 1 M 5/26

識別記号 庁内整理番号

F 1

技術表示箇所